

# Derivatisierung von SF<sub>4</sub>: Rhodium- und Iridium-Trifluorosulfanylkomplexe

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

D o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

Spezialisierung: Anorganische und Allgemeine Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

M. Sc. Nils Pfister

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

---

Gutachter/innen: 1. Prof. Dr. T. Braun  
2. Prof. M. Gerken  
3. PD Dr. F. Emmerling

Tag der mündlichen Prüfung: 11.08.2021



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich im Laufe dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Prof. Dr. Thomas Braun danke ich für die Möglichkeit meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen und die Freiheit in der Interpretation des Forschungsprojektes. Großer Dank geht an PD. Dr. Emmerling und Prof. Gerken für die Anfertigung des Zweit- bzw. Drittgutachtens. Zusätzlich möchte ich der gesamten Prüfungskommission für die Mühe und die Zeit danken.

Für viele erfolgreiche und auch erfolglose Röntgenkristallstrukturanalysen bedanke ich mich bei Dr. Philipp Wittwer und Stefan Sander. Zudem danke ich Dr. Beatrice Cula für die fachliche Unterstützung mit den Ergebnissen der Röntgenkristallstrukturanalysen. Mein Dank gilt außerdem Frau Odoj für die Durchführung der Elementaranalysen, Mike und Maria für die LIFDI-Messungen, sowie André für die Unterstützung bei NMR-spektroskopischen Fragestellungen. Des Weiteren möchte ich mich bei Mike für die Durchführung der DFT-Rechnungen bedanken.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für die kurzweilige Jahre danken. Hervorzuheben sind dabei die unzähligen fachlichen Ratschläge und Hilfestellungen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wären. Daneben möchte ich auch die Grillabende, Ausflüge, Bierrunden, Kaffeepausen, Kuchen- und Bastelrunden, sowie kleine und große Feierlichkeiten nicht missen. Nicht zu vergessen ist dabei auch der freitägliche Wochenrückblick mit Mike und Martin. Minh Bui und Patrick Ohst danke ich für ihr Engagement und für die gute Zusammenarbeit während ihren Bachelorarbeiten. Insbesondere möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Liza, Oscar, Claudi und Pooja für die Zusammenarbeit im Laboralltag bedanken. Ein ganz besonderer Dank gilt Pooja, die mir im Kleinen und im Großen viele neue Perspektiven eröffnet hat. Auch bei Claudi möchte ich mich für die gemeinsame Zeit und die vielen Diskussionen bedanken. Danke an Philipp und Hanna, die mich zu Beginn meiner Zeit im AK Braun unter ihre Fittiche genommen haben und mich auf diese Arbeit vorbereitet haben. Ein großes Dankeschön geht an Stefan, der mich meine

komplette Laufbahn an der Humboldt-Universität begleitet hat und mir, nicht nur in fachlichen Fragen, mit Rat und Tat zu Seite stand. Martins Anteil an dieser Arbeit ist kaum in Worte zu fassen und mein Dank für die vielen geteilten Stunden ist unendlich.

Lisa, Dilcan, Stefan, Simon, Ruben und Martin danke ich für die Zeit und die Mühe, die in das Lektorieren der vorliegenden Arbeit geflossen sind.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, Lisa und meinen Freunden, die mich zu jeder Zeit unterstützt und einen riesigen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben. Dafür bin ich sehr dankbar.



Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Mai 2017 bis März 2021 am Institut für Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Thomas Braun angefertigt. Teile dieser Arbeit wurden bereits in Publikationen veröffentlicht und in Form von Posterbeiträgen und Vorträgen auf Konferenzen vorgestellt.

### Publikationen

- [1] N. Pfister, Minh Bui, T. Braun, P. Wittwer, M. Ahrens, *Synthesis and Reactivity of Iridium(I) Fluorido Complexes: Oxidative Addition of SF<sub>4</sub> at trans-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 808-815.
- [2] N. Pfister, T. Braun, P. Wittwer, M. Ahrens, *Selective Formation and Characterization of a Rh<sup>III</sup> Difluorido λ<sup>4</sup>-Trifluorosulfanyl Complex*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1064-1070.

### Konferenzbeiträge

- 03/2018      14. Koordinationschemie-Treffen (Heidelberg); Vortrag: „Darstellung und Reaktivität von SF<sub>3</sub> Liganden an Platin und Rhodium Komplexen“
- 09/2018      18. Deutscher Fluortag (Schmitten); Vortrag: „Darstellung und Charakterisierung eines λ<sup>4</sup>-Trifluorosulfanylrhodium(III)-Komplexes“
- 08/2019      19<sup>th</sup> ESFC (Warschau, Polen); Poster: „Synthesis and characterization of trifluorosulfanyl complexes of rhodium and iridium“

### Weitere Publikationen

- [1] D. Dirican, N. Pfister, M. Wozniak, T. Braun, *Reactivity of binary and ternary sulfur halides towards transition metal compounds*, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 6945-6963.
- [2] Ò. Torres, N. Pfister, T. Braun, P. Wittwer, *C–F activation of perfluorophenazine at nickel: selectivity and mechanistic investigations*, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 6153-6161.
- [3] C. Berg, N. Pfister, T. Braun, B. Braun-Cula, *Diverse Reactivity of Platinum SF<sub>3</sub> and SF<sub>2</sub> Complexes towards EtOH and Me<sub>3</sub>SiOEt*, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 7985-7990.



## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Funktionalisierung von SF<sub>4</sub> mit Übergangsmetallkomplexen des Rhodiums und Iridiums. Ein besonderer Fokus lag dabei auf Vaska-ähnlichen Fluorido-Komplexen.

Ausgehend von den entsprechenden Chloridokomplexen wurde die Darstellung von *trans*-[M(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Rh, R = Et, Ph, *i*Pr, Cy, *t*Bu; M = Ir, R = Et, *i*Pr, Cy, *t*Bu) etabliert und die Produkte umfassend charakterisiert. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Phosphanliganden, gelingt die Insertion in eine der S–F-Bindung von SF<sub>4</sub> nur für *trans*-[M(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Rh, Ir). Des Weiteren kann SF<sub>4</sub> auch an *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] addiert werden. Die gebildeten Trifluorosulfanylkomplexe *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Rh, Ir) und *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = *Nt*Bu, S) zeigen ein dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala und sind nur bei tiefen Temperaturen stabil.

Durch die Umsetzung mit den Lewis-Säuren BF<sub>3</sub> und AsF<sub>5</sub> lassen sich die SF<sub>3</sub>-Komplexe in die entsprechenden Difluorosulfonium-Verbindungen überführen. Auch diese Komplexe besitzen eine begrenzte Stabilität und zerfallen unter Bildung von *cis,cis*-[M(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> (M = Rh, Ir, A = BF<sub>4</sub>, AsF<sub>6</sub>). Des Weiteren resultieren SOF-Komplexe aus der Hydrolyse des SF<sub>3</sub>-Liganden. In Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit Ethanol bzw. Morpholin wird die Übertragung der SF<sub>3</sub>-Einheit auf das Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom beobachtet und stellt das erste Beispiel einer Trifluorosulfanylierung dar.

Zudem konnten erstmalig <sup>103</sup>Rh-NMR-spektroskopische Studien an Rhodium-Fluorido-Komplexen durchgeführt werden.



## Abstract

This work illustrates the functionalization of SF<sub>4</sub> with rhodium and iridium complexes with a special focus on Vaska-type fluorido compounds. A route to access *trans*-[M(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Rh, R = Et, Ph, *i*Pr, Cy, *t*Bu; M = Ir, R = Et, *i*Pr, Cy, *t*Bu) was established by halogen exchange at the corresponding chlorido complexes. The treatment of the fluorido complexes with SF<sub>4</sub> furnished SF<sub>3</sub>-complexes only in the case of *trans*-[M(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Rh, Ir). Therefore the steric demand of the phosphine ligands was suggested to be the key factor for the oxidative addition of this substrate. Furthermore, the insertion of *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] into one of the S–F-bonds was achieved. A dynamic behaviour on the NMR time scale was observed for *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Rh, Ir) and *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = *Nt*Bu, S) and all SF<sub>3</sub>-complexes show a limited stability.

Upon reaction with the Lewis-acids BF<sub>3</sub> and AsF<sub>5</sub> the SF<sub>3</sub>-compounds can be converted into the corresponding difluorosulfonium-complexes. Those complexes are instable as well and decompose to form *cis,cis*-[M(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> (M = Rh, Ir, A = BF<sub>4</sub>, AsF<sub>6</sub>), which is a unprecedented structural motif so far. In addition, treatment of the trifluorosulfanyl complexes with H<sub>2</sub>O leads to the generation of a SOF-ligand. Trifluorosulfanylation was observed in the reaction of *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] with ethanol or morpholine and showed the presence of EtOSF<sub>3</sub> or Morpholinosulfur trifluoride (MOST), respectively. So far, a transfer of a SF<sub>3</sub>-moiety has not been observed for transitionmetal- or organosulfur trifluorides.

Moreover, first studies on <sup>103</sup>Rh-NMR-spectroscopy have been conducted containing Rhodium-fluorido-complexes.



<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand und Zielstellung .....</b>	<b>6</b>
2.1	<i>Eigenschaften, Bedeutung und Verwendung von Schwefeltetrafluorid .....</i>	<i>6</i>
2.2	<i>Derivatisierung von SF<sub>4</sub>: Organoschwefeltrifluoride.....</i>	<i>12</i>
2.3	<i>Aktivierung von SF<sub>4</sub>: Übergangsmetallschwefeltrifluoride .....</i>	<i>17</i>
2.4	<i>Zielstellung .....</i>	<i>23</i>
<b>3</b>	<b>Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen .....</b>	<b>24</b>
3.1	<i>Synthese und Charakterisierung von Rhodium(I)- und Iridium(I)-Fluorido-Komplexen des Vaska-Typs .....</i>	<i>25</i>
3.1.1	<i>Darstellung von trans-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et, Ph, iPr (1), Cy (2), tBu (3)].....</i>	<i>25</i>
3.1.2	<i>Darstellung von trans-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (4), iPr (5), Cy (6), tBu (7)] .....</i>	<i>33</i>
3.2	<i>Darstellung von trans-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8) .....</i>	<i>40</i>
3.3	<i>Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexen mit alternativen neutralen π-Akzeptor-Liganden.....</i>	<i>42</i>
3.3.1	<i>Darstellung von trans-[Rh(X)(CNtBu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = Cl (9), F (11)].....</i>	<i>42</i>
3.3.2	<i>Darstellung von trans-[Rh(X)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = Cl (12), I (13), F (14)] .....</i>	<i>50</i>
3.4	<i>Resümee und spektroskopische Trends.....</i>	<i>58</i>
<b>4</b>	<b>Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe .....</b>	<b>65</b>
4.1	<i>Charakterisierung von cis,trans-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (15).....</i>	<i>65</i>
4.2	<i>Charakterisierung von cis,trans-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (16) .....</i>	<i>75</i>
4.3	<i>Charakterisierung von trans-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CNtBu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (17).....</i>	<i>85</i>
4.4	<i>Charakterisierung von trans-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (18).....</i>	<i>92</i>
4.5	<i>Umsetzung von trans-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8) mit SF<sub>4</sub>.....</i>	<i>100</i>
4.6	<i>Testreaktionen von trans-[RhF(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (14) und trans-[Rh(F)(CNtBu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (11) mit SF<sub>4</sub>.....</i>	<i>106</i>
4.7	<i>Aktivierungsbarrieren der Austauschprozesse von SF<sub>3</sub>-Komplexen.....</i>	<i>116</i>
4.8	<i>Resümee.....</i>	<i>120</i>
<b>5</b>	<b>Reaktivitätsstudien an SF<sub>3</sub>-Komplexen.....</b>	<b>122</b>
5.1	<i>Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren .....</i>	<i>122</i>
5.1.1	<i>Charakterisierung von cis,trans-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (24), AsF<sub>6</sub> (25)] .....</i>	<i>125</i>

5.1.2	Charakterisierung von <i>cis,trans</i> -[Ir(F) <sub>2</sub> (SF <sub>2</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][AsF <sub>6</sub> ] ( <b>28</b> ) .....	127
5.1.3	Charakterisierung von <i>trans</i> -[Ir(CH <sub>3</sub> )(F)(SF <sub>2</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][A] [A = BF <sub>4</sub> ( <b>30</b> ), AsF <sub>6</sub> ( <b>31</b> )] .....	133
5.1.4	Charakterisierung von <i>cis,cis</i> -[M(F)(μ-F)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][A] <sub>2</sub> [M = Rh, A = BF <sub>4</sub> ( <b>26</b> ), AsF <sub>6</sub> ( <b>27</b> ); M = Ir, A = BF <sub>4</sub> ( <b>32</b> ), AsF <sub>6</sub> ( <b>29</b> )] .....	135
5.2	<i>Hydrolyse metallgebundener SF<sub>3</sub>-Einheiten</i> .....	146
5.2.1	Charakterisierung von <i>cis,trans</i> -[Ir(F) <sub>2</sub> (SOF)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>33</b> ) .....	148
5.2.2	Charakterisierung der Hydrolyseprodukte von <i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) .....	150
5.3	<i>Trifluorsulfanylierung von Ethanol und Morpholin</i> .....	158
5.3.1	Reaktivität von <i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) gegenüber Ethanol .....	158
5.3.2	Reaktivität von <i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) gegenüber Morpholin .....	161
5.4	<i>Resümee</i> .....	169
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>171</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>177</b>
7.1	<i>Allgemeine Arbeitstechniken</i> .....	177
7.2	<i>Instrumentelle Analytik</i> .....	178
7.3	<i>Ausgangsstoffe und verwendete Reagenzien</i> .....	182
7.4	<i>Versuchsdurchführungen</i> .....	183
<b>8</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>221</b>
8.1	<i>Übersicht der nummerierten Verbindungen</i> .....	221
8.2	<i>Abkürzungsverzeichnis</i> .....	222
8.3	<i>Ergänzende NMR-Spektren</i> .....	224
8.4	<i>Ergänzende Daten aus der Simulation der fluxionalen Prozesse</i> .....	232
8.5	<i>Kristallographische Daten und Messparameter</i> .....	236
8.6	<i>Optimierte karthesische Koordinaten</i> .....	246
8.7	<i>Literaturverzeichnis</i> .....	257
8.8	<i>Selbstständigkeitserklärung</i> .....	269



## 1 Einleitung

Die Isolierung von elementarem Fluor durch Henri Moissan im Jahre 1886 ermöglichte die Erschließung eines, bis dato, völlig unbekannten Teilgebiets der Chemie und gilt als Wegbereiter für bedeutende Fortschritte in verschiedensten Bereichen durch den Einsatz fluorhaltiger Verbindungen.<sup>[1]</sup> Obwohl diese in der Natur nur selten zu finden sind,<sup>[2]</sup> bilden fluororganische Verbindungen heutzutage ein großes Interessengebiet.<sup>[3]</sup> Abhängig vom Grad der Fluorierung führt der Einbau von fluorierten Gruppen in organische Verbindungen zu einer Veränderung physikalischer und physiologischer Eigenschaften, so wie chemischen Reaktivitäten im Vergleich zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffanaloga.<sup>[3a,3b]</sup> Wichtige Faktoren für diese Charakteristika sind der große Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff ( $\chi_p = 2.55$ ) und Fluor ( $\chi_p = 3.98$ ) und die gute Überlappung der 2s und 2p-Orbitale der beiden Elemente.<sup>[3a,3g,4]</sup> Dies äußert sich deutlich in der geringen Polarisierbarkeit, sowie einem signifikanten ionischen Bindungsanteil von C–F-Bindungen und ist der Grund für deren außergewöhnliche thermodynamische Stabilität.<sup>[3a,4b,4c]</sup> Perfluorierte Alkane sind weiterhin auch kinetisch inert, da die zentralen Kohlenstoffatome durch die Fluoratome sowohl elektrostatisch, als auch sterisch abgeschirmt werden.<sup>[3a]</sup> Daher sind fluorierte Verbindungen vielfältig einsetzbar und finden unter anderem Anwendung in Materialwissenschaften, der Agrochemie und der Medizin (*Abbildung 1*).<sup>[3,5]</sup>

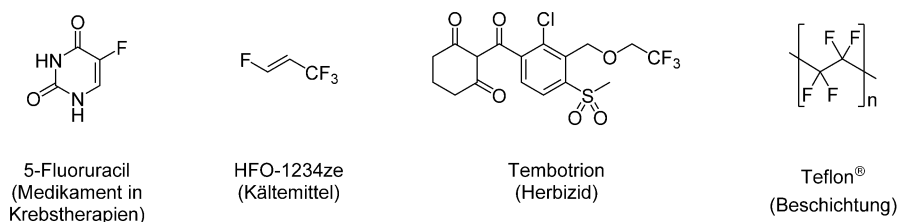


Abbildung 1. Einige Beispiele für Organofluorverbindungen und deren Anwendungsbereich.<sup>[3a-c]</sup>

Als Antihafbeschichtungen (Teflon®; *Abbildung 1*) oder mikroporöse Membran (GoreTex®) kommen fluorierte Polymere, wie beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE), schon seit langer Zeit im alltäglichen Leben zum Einsatz.<sup>[3b]</sup> In

## 1. Einleitung

---

Abhängigkeit der Kettenlänge eignen sich (per)fluorierte Polymere, aufgrund der geringen Oberflächenenergie, zudem für den Einsatz als inerte Schmiermittel.<sup>[3a,3b]</sup> Da sich über die Inkorporation nicht nur inerte Bindungen implementieren, sondern auch Faktoren wie pKa und Lipophilie einstellen lassen, ist es kaum überraschend, dass der Anteil an zugelassenen Medikamenten, welche ein Fluoratom tragen, im Jahre 2008 bei ca. 20% lag und bis heute eine steigende Tendenz aufweist.<sup>[3d,3e,6]</sup>

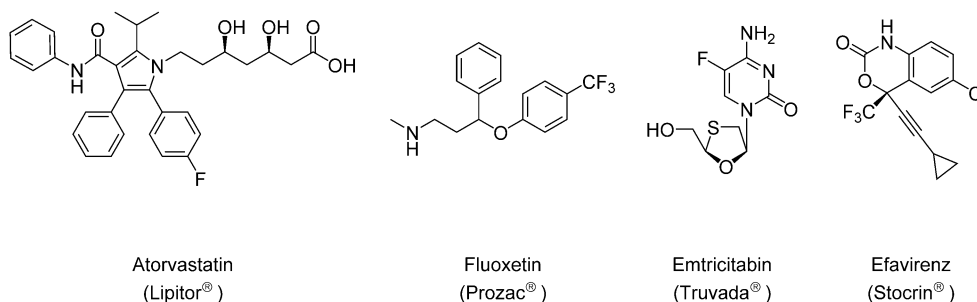


Abbildung 2. Bioaktive fluororganische Verbindungen und deren Handelsnamen.<sup>[3d,3e,3h,6a]</sup>

Als Zytostatikum in Krebstherapien, aber auch in einer Wirkstoffkombination gegen Warzen (Verrumal®), hat sich beispielsweise 5-Fluoruracil (*Abbildung 1*) bewährt und wird seit 1962 eingesetzt.<sup>[7]</sup> Daneben sind mit Atorvastatin (Lipitor®, Therapie von Hypercholesterinämie), Fluoxetine (Prozac®, Antidepressivum), sowie Emtricitabine und Efavirenz (Truvada® und Stocrin®, Präparate in der HIV-Therapie) weitere fluororganische Verbindungen Bestandteile von kommerziell erfolgreichen Medikamenten (*Abbildung 2*).<sup>[3d,3e,3h,6a]</sup> Auch auf dem Gebiet der Landwirtschaft erlangen fluorierte Moleküle, wie beispielsweise Tembotrion (*Abbildung 1*) als Pflanzenschutzmittel im Maisanbau, immer größere Relevanz.<sup>[3c]</sup> Im Jahr 2014 trugen 56 der 229 zugelassenen Herbizide mindestens ein Fluoratom, wobei auch hier eine steigende Tendenz zu beobachten ist.<sup>[3c,8]</sup>

Seit langem werden kurzkettige fluorierte Alkane oder Olefine als Triebmittel oder Kühlmittel in der Klimatechnik eingesetzt.<sup>[3a,3b]</sup> Ursprünglich handelte es sich dabei um Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs), deren Ausstoß mit dem *Montreal*-Protokoll im Jahre 1987 reguliert wurde.<sup>[3a,3b]</sup> Als umweltfreundlichere Alternative werden heutzutage Hydrofluoroolefine wie HFO-1234ze (*Abbildung 1*) oder HFO-1234yf eingesetzt.<sup>[3a,3b]</sup>

## 1. Einleitung

Die abgebildeten Beispiele zeigen, dass oft eine selektive Fluorierung notwendig ist, um die Eigenschaften der Verbindungen definiert einstellen zu können. In elementarer Form eignet sich Fluor zur partiellen Fluorierung nur bedingt, da dessen Oxidationspotential sogar ausreicht, um Verbindungen mit den Edelgasen Krypton und Xenon einzugehen.<sup>[9]</sup> Die Entwicklung von alternativen Strategien ist daher von großem Interesse und eine der großen Herausforderungen in der Fluorchemie. Bis heute sind eine Vielzahl von Fluorierungsmitteln bekannt, welche allgemein als elektrophile und nukleophile Fluorierungsreagenzien klassifiziert werden (*Abbildung 3*).<sup>[3a]</sup> Prominente Vertreter der nukleophilen Fluorierungsmittel sind Metallfluoride, wie etwa CsF, KF oder AgF, aber auch HF und dessen Amin Addukte.<sup>[3a]</sup> Im Laboralltag haben sich Alkylammoniumsalze (TMAF, TBAT) bewährt, da diese gut lösliche und trotzdem ausreichend nukleophile Fluoridquellen repräsentieren.<sup>[3a]</sup> Unter den elektrophilen Fluorierungsmittel sind NFSI (*N*-Fluorbenzolsulfonimid), XeF<sub>2</sub> und Selectfluor [1-Chloromethyl-4-fluoro-1,4-diazabicyclo[2.2.2]-oktanbis(tetrafluoroborat)] die bekanntesten Vertreter.<sup>[3a]</sup>

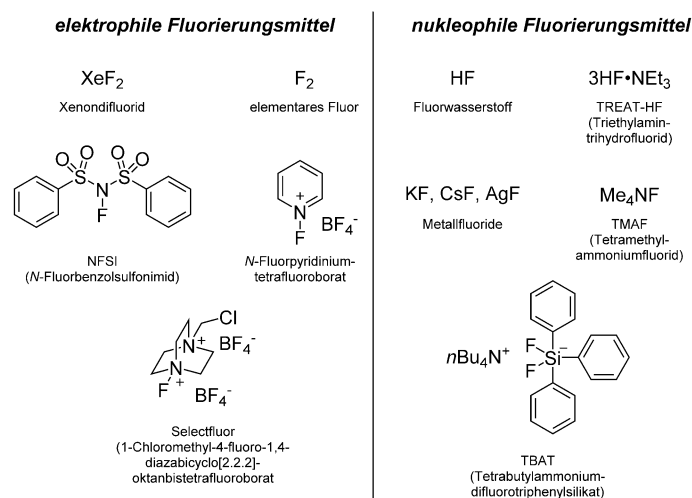


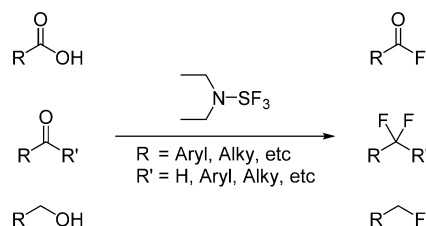
Abbildung 3. Ausgewählte Beispiele für elektrophile und nukleophile Fluorierungsmittel.<sup>[3a]</sup>

Auffällig ist außerdem die große Zahl an schwefelhaltigen Reagenzien zur Einführung von fluorierten Bausteinen, aber auch zur direkten Fluorierung.<sup>[3a,10]</sup> Vor allem das Gebiet der Deoxofluorierung wurde maßgeblich von Schwefelfluoriden in den Oxidationsstufen +IV und +VI geprägt. Dabei wird oft

## 1. Einleitung

---

die Oxophilie des Schwefelatoms ausgenutzt, da S–O-Bindungen in den allermeisten Fällen deutlich stärker als S–F-Bindungen sind.<sup>[11]</sup>



Schema 1. Fluorierung von Carbonsäuren, Aldehyden oder Ketonen und Alkoholen mittels Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST).<sup>[10,12]</sup>

Für Fluorodehydroxylierungsreaktionen sind, neben  $SF_4$ , Schwefel(IV)trifluoride am weitesten verbreitet, um Alkohole in Fluoralkane, Aldehyde und Ketone in *gem*-Difluoroalkyl-Einheiten und Carbonsäuren in Acylfluoride zu überführen (*Schema 1*).<sup>[10,12]</sup> Die Substitution am Schwefelatome des eingesetzten  $\lambda^4$ -Schwefeltrifluorids ist ausschlaggebend für die Wahl der Reaktionsbedingungen und vor allem dafür, welche Substrate fluoriert werden können, wobei alle kommerziell erhältlichen Organoschwefeltrifluoride eine Diamin- oder Arylsubstitution am Schwefelatome tragen.<sup>[10,12]</sup> Auch der Einsatz von höheren Schwefelfluoriden, wie etwa  $SF_6$  oder  $R-SF_5$ , in Fluorierungsreaktionen von organischen Substraten ist bekannt,<sup>[13]</sup> stellt aber aufgrund deren außergewöhnlicher Inertheit gegenüber Nukleophilen sowie Reduktionsmitteln eine große Herausforderung dar.<sup>[14]</sup> Im Falle von  $SF_6$  konnten dafür bislang verschiedene Strategien gezeigt werden. Zum einen kann Schwefelhexafluorid durch organische Reduktionsmittel in das  $[SF_5^-]$ -Anion überführt werden, welches in  $SF_4$  und  $[F^-]$  zerfällt und somit als klassische Deoxofluorierung interpretiert werden kann.<sup>[13f,13g]</sup> Zum anderen ist es auch möglich  $SF_6$  zu defluorieren und das Fluorierungsmittel so *in situ* zu erzeugen.<sup>[13e]</sup>

Aus den genannten Beispielen wird ersichtlich, dass die wachsende Zahl an fluorierten Verbindungen eng mit der Entwicklung neuer Reagenzien und Strategien zur Inkorporation von Fluoratomen verbunden ist. Dabei kann zum einen der Aufbau, aber auch der Bruch von Element–Fluor-Bindungen von Bedeutung sein.

Ein vielseitiges Werkzeug können dafür auch Übergangsmetallvermittelte Prozesse darstellen. Durch Metallkomplexe können oft nicht nur mildere Reaktionsbedingungen realisiert, sondern stabile Element-Fluor-Bindungen überhaupt erst gebrochen werden.<sup>[15]</sup> Nach der Aktivierung ist es zudem möglich, Derivatisierungsreaktionen in der Koordinationssphäre des Metalls durchzuführen und auf diesem Wege durch selektive Reaktionsführung zum gewünschten Produkt zu gelangen. Dabei spielen Fluorido-Komplexe der späten Übergangsmetalle, wie etwa Palladium, Kupfer, Gold, Rhodium oder Iridium, oft eine tragende Rolle, da die ungewöhnlichen Reaktionspfade durch die labile Metall-Fluor-Bindung häufig erst ermöglicht werden.<sup>[15a,15f,16]</sup> Für die Aktivierung und Funktionalisierung von Schwefelfluoriden an Übergangsmetallen sind nur wenige Beispiele bekannt.<sup>[13a-d,17]</sup> In der Entwicklung neuer metallvermittelter Fluorierungs- und Fluorosulfanylierungsreaktionen ist jedoch nicht nur die Aktivierung und Funktionalisierung von Relevanz, sondern auch die Stabilisierung von Schwefelfluoriden an Übergangsmetallen.<sup>[13d,17a-d,18]</sup> Die wenigen literaturbekannten Beispiele lassen interessante Möglichkeiten in der Kombination aus Schwefel-Fluor-Verbindungen und Übergangsmetallkomplexchemie vermuten und können beispielsweise als Modellreaktionen für Abbaureaktionen von SF<sub>6</sub> oder Deoxofluorierungsreaktionen mit SF<sub>4</sub> dienen.<sup>[13a-d,17e-h]</sup>

## 2 Kenntnisstand und Zielstellung

### 2.1 Eigenschaften, Bedeutung und Verwendung von Schwefeltetrafluorid

Wie in Abschnitt 1 erwähnt, sind schwefelbasierte Fluorierungsreagenzien allgemein bekannt und werden kommerziell vertrieben. Das wohl bekannteste Beispiel dafür stellt  $\text{SF}_4$  dar, dessen Einsatz sich *DuPont* im Jahre 1958 bezüglich der Substitution eines Carbonylsauerstoffs durch zwei Fluoratome patentieren ließ.<sup>[19]</sup> Die Synthese von  $\text{SF}_4$  kann entweder ausgehend von  $\text{SCl}_2$  oder von elementarem Schwefel durchgeführt werden (*Schema 2*).<sup>[20]</sup> Im Falle von  $\text{SCl}_2$  kann NaF als Fluoridquelle genutzt werden.<sup>[20a,20c]</sup> Ausgehend von elementarem Schwefel sind oxidative Bedingungen notwendig, welche durch  $\text{IF}_5$  oder  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{Cl}_2$  in Anwesenheit von Alkalifluoriden erreicht werden können.<sup>[20a,20b]</sup>



Schema 2. Darstellung von  $\text{SF}_4$  ausgehend von  $\text{SCl}_2$  (links) und elementarem Schwefel (rechts).<sup>[20a,20b]</sup>

Unter Normalbedingungen liegt  $\text{SF}_4$  als farbloses Gas vor. Bei Normaldruck schmilzt  $\text{SF}_4$  bei 152 K ( $-121^\circ\text{C}$ ) und siedet bei 235 K ( $-38^\circ\text{C}$ ).<sup>[21]</sup> Die Toxizität der Verbindung ist vergleichbar mit der des Phosgens, wobei diese im Wesentlichen durch die Hydrolyseprodukte ( $\text{HF}$ ,  $\text{SOF}_2$  und  $\text{SO}_2$ ) hervorgerufen wird.<sup>[20c,21b,22]</sup> Das Schwefelatom liegt in der Oxidationsstufe +IV vor und wird durch vier Fluoratome wippenartig koordiniert (*Abbildung 4*). Da  $\text{SF}_4$  zusätzlich ein freies Elektronenpaar besitzt, führen repulsive Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen und dem freien Elektronenpaar am Schwefel zu einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Struktur.

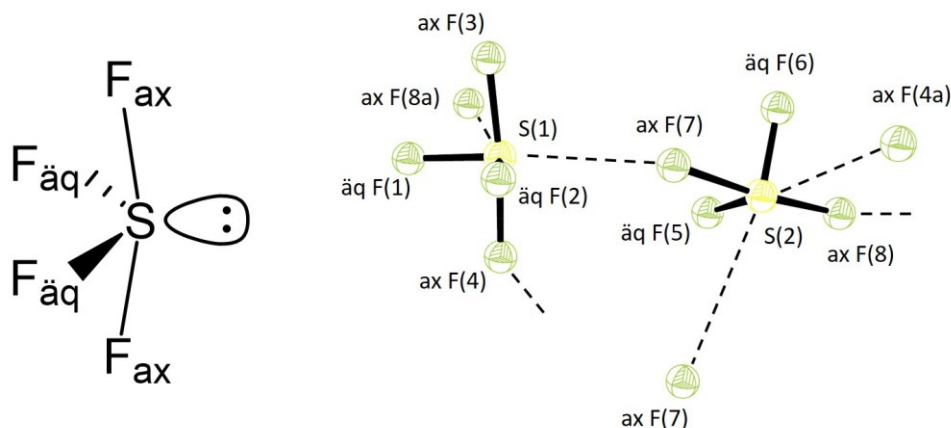


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Geometrie des SF<sub>4</sub> Moleküls (links) und die Struktur im Festkörper (rechts).<sup>[23]</sup>

Vor kurzem gelang die Beschreibung der Struktur von SF<sub>4</sub> im Festkörper mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie am Einkristall.<sup>[23]</sup> Zuvor konnte diese nur auf Basis von Ergebnissen aus Elektronenbeugungsmessungen, Mikrowellenspektroskopie, sowie IR- und Raman-Spektroskopie bestimmt werden.<sup>[24]</sup> Alle Arbeiten zeigen, dass die axialen und äquatorialen Fluoratome unterscheidbar sind. Dabei sind die axialen S–F-Bindungen mit Abständen von 1.635-1.671 Å deutlich länger als die äquatorialen S–F-Bindungen (1.474-1.553 Å).<sup>[23-24]</sup> Die unterschiedlichen Bindungslängen lassen sich anhand einer 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung zwischen den beiden axialen Fluoratomen und dem Schwefelatom erklären.<sup>[25]</sup> Beide Fluoratome in äquatorialer Position bilden jeweils klassische 2-Elektronen-Bindungen zum Schwefel aus und sind somit kürzer.<sup>[25a]</sup> In Abhängigkeit der Temperatur findet ein Austausch der äquatorialen und axialen Fluoratome nach dem Mechanismus der Berry-Pseudorotation statt.<sup>[24d,26]</sup> So sind beispielsweise im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen zwei Resonanzen mit einer Triplettaufspaltung zu beobachten, welche mit steigender Temperatur koaleszieren, und bei Raumtemperatur ein gemittelt Signal liefern.<sup>[26a,26b,26d,27]</sup> Die Energiebarriere für den Austausch liegt, sowohl in flüssiger Phase als auch in der Gasphase, im Bereich von 46-50 kJ/mol und ist stark abhängig vom Grad der Verunreinigung mit HF, weshalb frühe Arbeiten die Aktivierungsbarriere deutlich unterschätzten.<sup>[26b,26c,27a,27b,27d,28]</sup> Zusätzlich konnten die Hinweise auf intermolekulare Wechselwirkung zwischen SF<sub>4</sub>-Molekülen in kondensierter Phase mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden

(Abbildung 4).<sup>[23,24d-g]</sup> Im Festkörper sind jeweils zwei schwache intermolekulare S...F-Kontakte pro SF<sub>4</sub>-Molekül zu beobachten.<sup>[23]</sup> Diese Wechselwirkungen beschränken sich ausschließlich auf Fluoratome in axialer Position.<sup>[23]</sup> Obwohl es sich lediglich um schwache Wechselwirkungen handelt, lässt sich hier bereits eine gewisse Lewis-Azidität des Schwefelatoms erkennen. Diese ermöglicht die Bildung von [SF<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Anionen durch den Einsatz nukleophiler Fluorierungsmittel.<sup>[23,29]</sup> Bedingt durch die geringe FIA (*Fluoride Ion Affinity*), ist die Wahl des Kations entscheidend, da so die Stabilität des gebildeten Salzes definiert wird.<sup>[29i,30]</sup> So gelingt die Stabilisierung von [Cs][SF<sub>5</sub>] nur in einer SF<sub>4</sub>-Atmosphäre oder in der Anwesenheit von [18]Krone-6 bzw. Tetraethylenglycoldimethylether.<sup>[29b,29f,31]</sup>

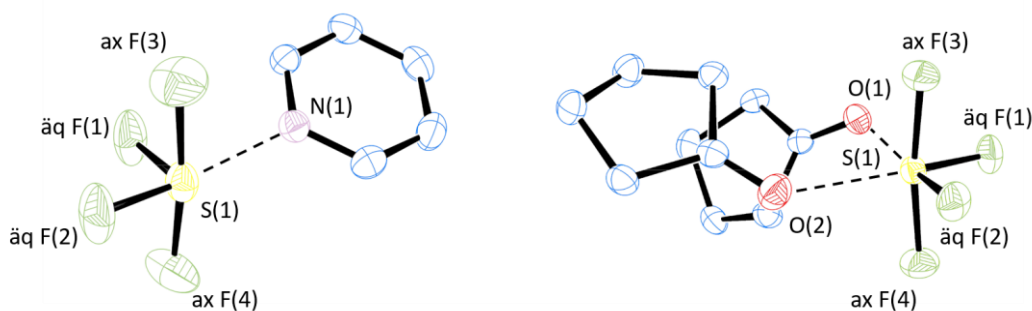


Abbildung 5. Festkörperstruktur der Addukte [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N]·SF<sub>4</sub> (links)<sup>[32]</sup> und [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O]<sub>2</sub>·SF<sub>4</sub> (rechts).<sup>[33]</sup> Auf die Darstellung der Protonen des Pyridins und Cyclopentanons wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Trotz der geringen Lewis-Azidität von SF<sub>4</sub> konnten schon früh Hinweise auf Addukte mit Lewis-Basen gefunden werden.<sup>[34]</sup> Berechnungen zeigen des Weiteren, dass theoretisch Bindungsstärken zwischen 12 und 60 kJ/mol zwischen SF<sub>4</sub> und *N*- bzw. *O*-Donor-Molekülen möglich sind.<sup>[32-33,35]</sup> Die Arbeitsgruppe um Gerken zeigte, dass 1:1-Addukte zwischen Amin-Derivaten und SF<sub>4</sub> ausreichend stabil sind, um bei tiefen Temperaturen isoliert und anhand von Raman-Spektroskopie, sowie röntgenkristallographisch charakterisiert zu werden.<sup>[32,35b]</sup> Werden die polycyclischen, bifunktionalen Amine Hexamethylenetetramin oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan eingesetzt, so lassen sich die entsprechenden 1:2-Addukte aus Amin und SF<sub>4</sub> isolieren.<sup>[36]</sup> Die Struktur der Amin-Addukte im Festkörper zeigt das Stickstoffatom jeweils in einer Ebene mit den äquatorialen Fluoratomen und dem Schwefelatom.<sup>[32,35b]</sup> Zusammen mit den axialen



Fluoratomen resultiert dies in einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordination des Schwefelatoms (*Abbildung 5*).<sup>[32,35b]</sup> Wie erwartet, korreliert sowohl die S $\cdots$ N-Bindungslänge als auch die Bindungslänge der *trans*-ständigen S–F-Bindung mit der Donorstärke des eingesetzten Amins.<sup>[32,35b]</sup> Neben Amin-Derivaten konnten auch Addukte von SF<sub>4</sub> mit sauerstoff-basierten Lewis-Basen charakterisiert werden (*Abbildung 5*).<sup>[33]</sup> Die Koordination des Schwefelatoms ähnelt in allen Fällen der Geometrie, welche im Festkörper für reines SF<sub>4</sub> gefunden wurde.<sup>[23,33]</sup> Im Gegensatz zu den SF<sub>4</sub>-Amin-Komplexen wird das Schwefelatom durch zwei Donormoleküle in der äquatorialen Ebene koordiniert, wodurch eine verzerrt oktaedrische Struktur um das Schwefelatom vorliegt.<sup>[33]</sup> Die deutlich längeren S $\cdots$ O-Abstände im Vergleich zu den S $\cdots$ N-Abständen der zuvor beschriebenen Amin-Addukte sind ein Resultat der geringeren Lewis-Basizität der Sauerstoff-Basen im Verhältnis zu der Basizität der Stickstoff-Basen.<sup>[33]</sup>

Schwefeltetrafluorid kann jedoch nicht nur als Lewis-Säure, sondern auch als Lewis-Base fungieren. Die Umsetzung von SF<sub>4</sub> mit Lewis-Säuren, wie etwa BF<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub> und SbF<sub>5</sub>, führt zu der Abstraktion eines Fluorids und der Bildung des [SF<sub>3</sub><sup>+</sup>]-Kations.<sup>[27a,37]</sup> Von Beginn an wurde die Ausbildung von ionischen Strukturen vermutet, welche jedoch erst durch Festkörperstrukturen von [SF<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] (*Abbildung 6*), [SF<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[GeF<sub>6</sub>] und [SF<sub>3</sub>][SbF<sub>6</sub>]·HF eindeutig bestätigt werden konnten.<sup>[37a,37f,37h]</sup> In allen Strukturen zeigt das [SF<sub>3</sub><sup>+</sup>]-Kation eine trigonal pyramidale Struktur um das Schwefelatom, in der die Grundfläche durch die drei Fluoratome aufgespannt wird und das freie Elektronenpaar die Position der Spitze einnimmt.<sup>[37f,37h]</sup> Die Abstraktion eines Fluorids führt nicht nur zur Änderung des Koordinationspolyeders, sondern auch zum Verlust des hypervalenten Charakters des Schwefelatoms. Dies äußert sich deutlich in der Länge der S–F-Bindungen, welche zwischen 1.49 und 1.52 Å liegen, und somit eher als kovalent zu betrachten sind.<sup>[23,37f,37h]</sup> Kurze Anion-Kation-Kontakte im Bereich von 2.37-2.62 Å zwischen den Fluoratomen der Anionen und dem Schwefelatom führen außerdem, analog zu der Festkörperstruktur von SF<sub>4</sub>, zu einer verzerrt oktaedrischen Koordination des Schwefelatoms (*Abbildung 6*).<sup>[37f,37h]</sup>

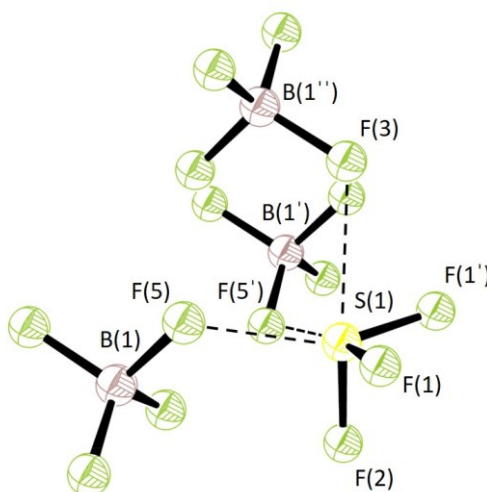


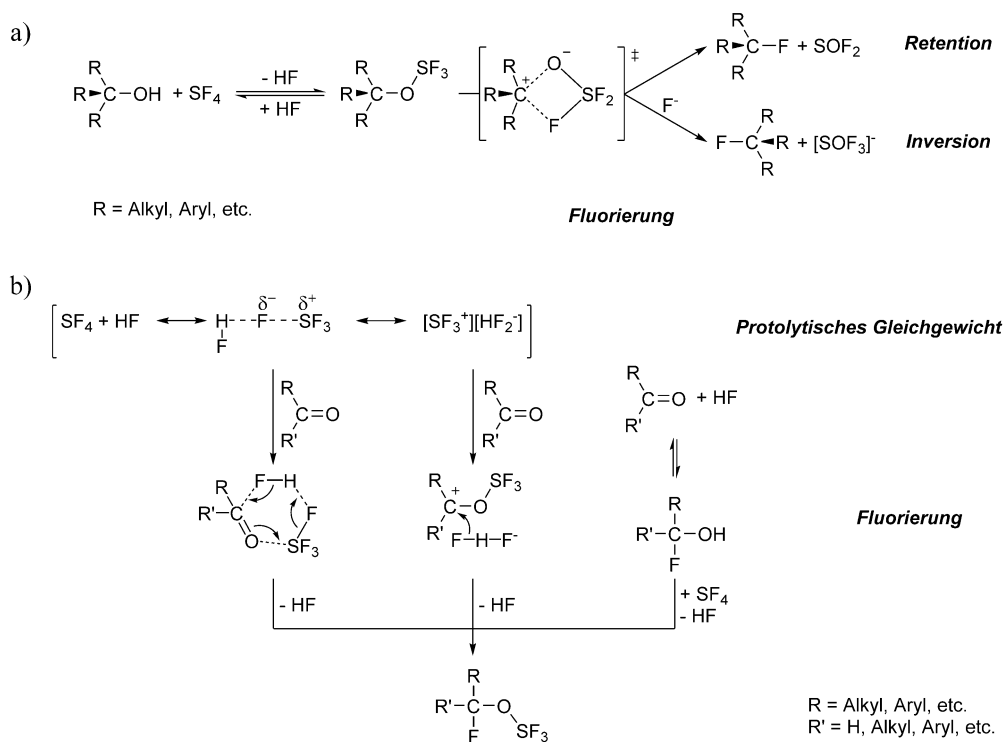
Abbildung 6. Verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie des Schwefelatoms in der Festkörperstruktur von [SF<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>].<sup>[37h]</sup>

Wie eingangs bereits erwähnt, wird SF<sub>4</sub> seit Ende der 1950er Jahre als Reagenz in Deoxofluorierungsreaktionen eingesetzt. Schwefeltetrafluorid bietet die Möglichkeit, eine große Bandbreite an funktionellen Gruppen zu fluorieren, wobei sich die Anwendung im Allgemeinen jedoch auf Alkohole und Carbonylverbindungen beschränkt.<sup>[20a,21b,37k,38]</sup> Die Reaktion von SF<sub>4</sub> mit Alkoholen liefert die entsprechenden Alkylfluoride, wohingegen Aldehyde und Ketone in *gem*-Difluoroalkyl-Einheiten und Carbonsäuren in Trifluoromethyl-Funktionalitäten umgewandelt werden.<sup>[39]</sup> Mechanistische Studien gestalten sich bis heute schwierig, da die meisten Reaktionen nur in Autoklaven und bei erhöhter Temperatur selektiv durchgeführt werden können.<sup>[39]</sup> Die diskutierten Reaktionspfade basieren häufig auf der Analyse von Nebenprodukten und sind oft widersprüchlich. Essentieller Bestandteil aller mechanistischen Betrachtungen ist jedoch die Ausbildung einer R–O–SF<sub>3</sub>-Einheit.<sup>[3a,39]</sup> Im Falle der Fluorierung von Alkoholen wird dies vermutlich unter HF-Eliminierung aus der direkten Reaktion der Hydroxyl-Einheit mit SF<sub>4</sub> gebildet [Schema 3a)].<sup>[3a,39]</sup> Die Oxyschwefeltrifluorid-Einheit führt zu einer Erhöhung der Elektrophilie am sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatom und ermöglicht so eine nukleophile Substitution.<sup>[3a,39]</sup> Diese kann entweder inter- oder intramolekular erfolgen und ist abhängig von Substrat und Lösungsmittel, sowie von Additiven und den Reaktionsbedingungen.<sup>[3a,39]</sup> Eine intramolekulare Fluorierung beinhaltet die direkte Bildung von Thionylfluorid (SOF<sub>2</sub>) und läuft in aller Regel nach dem S<sub>N</sub>

---

## 2. Kenntnisstand und Zielstellung

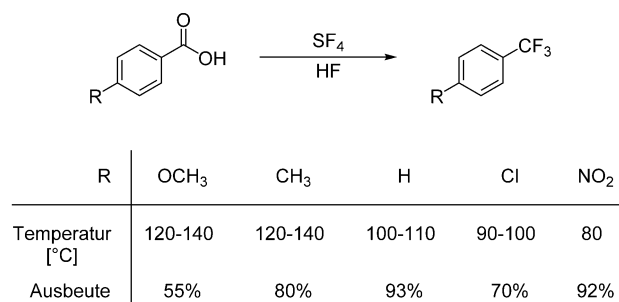
Mechanismus unter Retention der Stereoinformation ab.<sup>[3a,39]</sup> Erfolgt der Angriff eines externen  $[F^-]$ -Anions, kann die Fluorierung in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Stabilität des Carbokations sowohl nach  $S_N2$ , als auch nach  $S_N1$  ablaufen.<sup>[3a,39]</sup> In beiden Fällen wird das  $[SOF_3^-]$ -Anion als Abgangsgruppe diskutiert.<sup>[3a,39]</sup>



Schema 3. Postulierter Mechanismus der Fluorierung von a) Alkoholen und b) Ketonen oder Aldehyden durch  $SF_4$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl, etc.}$ ,  $R' = \text{H, Alkyl, Aryl, etc.}$ ).<sup>[3a,39]</sup>

In der Fluorierung von Carbonylverbindungen geht man davon aus, dass für die Bildung von  $R-O-SF_3$  Lewis-saure Bedingungen notwendig sind, um entweder  $SF_4$  oder die Carbonylverbindung zu aktivieren [*Schema 3b*].<sup>[3a,39]</sup> Hinweise dazu liefern Reaktionsstudien in wasserfreier HF (*aHF*) oder in Anwesenheit von Lewis-Säuren, wodurch verbesserte Selektivitäten bei milderer Reaktionsbedingungen erreicht wurden.<sup>[39a,40]</sup> Vor kurzem konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt ebenfalls durch *in situ* erzeugten Fluorwasserstoff hervorgerufen wird.<sup>[41]</sup> Geht man bei der Aktivierung von der Polarisierung einer der S-F-Bindungen des  $SF_4$ -Moleküls aus, so kann der S-F-Bindungsbruch, sowie die C-F- und O-S-Bindungsbildung konzertiert ablaufen.<sup>[3a,39]</sup> Wird jedoch ein  $[SF_3^+]$ -Kation generiert, erfolgt der nukleophile Angriff des Carbonylsauerstoffs am

Schwefelatom unter Bildung eines Carbokations.<sup>[3a,39]</sup> Die anschließende Fluorierung geschieht durch den Angriff eines externen Fluorids am Kohlenstoffatom.<sup>[3a,39]</sup> Beide Reaktionspfade führen zu der Bildung von  $R_2CF-O-SF_3$  als Intermediat, welches analog zu der Deoxofluorierung von Alkoholen in die entsprechende *gem*-Difluoroalkyl-Einheit überführt wird.<sup>[3a,39]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist die Addition von HF an die Carbonylverbindung um den entsprechenden Fluoroalkohol zu bilden, welcher anschließend in einer Fluorodehydroxylierung mit  $SF_4$  in das *gem*-Difluoroalkan überführt wird.<sup>[3a,39]</sup>



Schema 4. Umsetzung von  $SF_4$  mit Carbonsäurederivaten in *a*HF zur Darstellung von Trifluoromethylsubstitutionen an aromatischen Systemen.<sup>[39b]</sup>

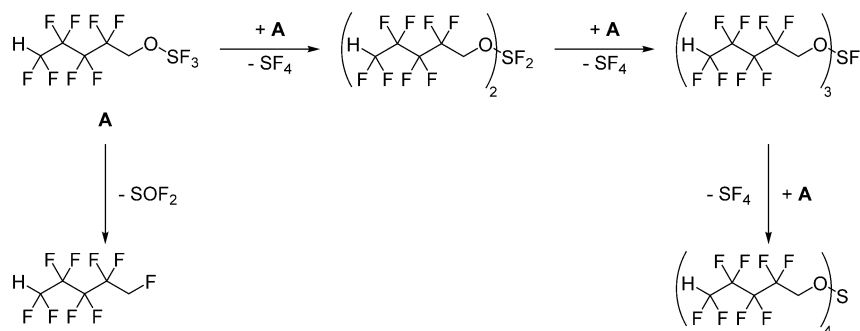
Auch die Deoxofluorierung von Carbonsäuren kann durch  $SF_4$  bewerkstelligt werden, erfordert aber weitaus drastischere Bedingungen (*Schema 4*).<sup>[3a,39]</sup> Die Umsetzung gelingt in vielen literaturbekannten Beispielen nur in *a*HF als Lösungsmittel und läuft mechanistisch analog der zuvor beschriebenen Deoxofluorierung von Aldehyden und Ketonen, gefolgt von einer Fluorodehydroxylierung, ab.<sup>[39]</sup>

## 2.2 Derivatisierung von $SF_4$ : Organoschwefeltrifluoride

Da harsche Reaktionsbedingungen, wie etwa in *Schema 4* gezeigt, oft die Verwendung von  $SF_4$  im Laboralltag erschweren, können Derivate von  $SF_4$  als Alternative dienen. Dieser Ansatz ist stark mit der Diskussion über Oxychwefeltrifluoride als elementarer Schritt in Deoxofluorierungsreaktionen verknüpft. Die wenigen bislang bekannten Beispiele zur Synthese und Detektion von Oxytrifluorosulfanylverbindungen zeigen, dass stark elektronenziehende Reste am sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatom die Stabilisierung solcher  $R-O-SF_3$ -Einheiten ermöglichen.<sup>[42]</sup> Ein Patent der Firma *DuPont* beschreibt die Synthese

## 2. Kenntnisstand und Zielstellung

und Anwendung von  $[(\text{CF}_3)_2\text{CHOSF}_3]$  als Deoxofluorierungsreagenz, jedoch sind dazu keine weiterführenden Studien veröffentlicht.<sup>[42a]</sup>

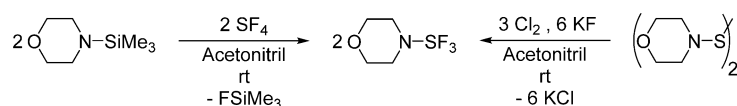


Schema 5. Bildung von Tetrakis(α,α,ω-trihydroperfluoropentanoxy)sulfuran ausgehend von Tetrakis(α,α,ω-trihydroperfluoropentanoxy)schwefeltrifluorid.<sup>[42b]</sup>

Die Gruppe um *Markovskii* konnte die Bildung von  $[\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OSF}_3]$  ( $n = 2, 4, 6$ ) durch Reaktion der entsprechenden Alkohole mit SF<sub>4</sub> in Gegenwart eines HF-Fängers (NaF, KF) bei tiefen Temperaturen beobachten und zeigen, dass die Stabilität des Produkts mit der Länge des fluorierten Rests zunimmt.<sup>[42b]</sup> Aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen gehen die Autoren davon aus, dass der Abbau der Trihydroperfluoroalkoxyschwefeltrifluoride über einen bimolekularen Mechanismus stattfindet und durch die Freisetzung von SF<sub>4</sub> der Grad der Fluorierung am Schwefelatome sukzessive verringert wird (*Schema 5*).<sup>[42b]</sup> Aryloxyschwefeltrifluoride können hingegen bei Raumtemperatur dargestellt werden und ermöglichen so die Synthese aus SF<sub>4</sub> und den entsprechenden Aryloxytrimethylsilanen.<sup>[43]</sup> Trotzdem werden bei ArOSF<sub>3</sub> ebenfalls Zersetzungsprozesse beobachtet, welche vermutlich einen bimolekularen Mechanismus unter Freisetzung von SF<sub>4</sub> beinhalten.<sup>[43a]</sup>

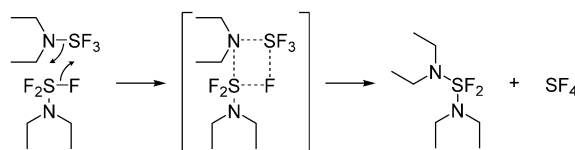
Weitaus stabilere Derivate von SF<sub>4</sub> stellen Aminoschwefeltrifluoride wie DAST (Diethylaminoschwefeltrifluorid), MOST (Morpholinoschwefeltrifluorid) oder Deoxo-fluor™ (Bis(2-methoxyethyl)aminoschwefeltrifluorid) dar. Typischerweise werden sie ebenfalls durch Reaktion von SF<sub>4</sub> mit dem entsprechenden Trimethylsilylamin dargestellt, können aber auch durch oxidative Spaltung des entsprechenden Dialkylaminodisulfids durch Chlorgas in Gegenwart von KF erhalten werden (*Schema 6*).<sup>[44]</sup>

## 2. Kenntnisstand und Zielstellung



Schema 6. Darstellung von Aminoschwefeltrifluoriden am Beispiel von Morpholinoschwefeltrifluorid (MOST).<sup>[20a,20b]</sup>

Ein großer Nachteil von DAST und seinen Derivaten ist die Instabilität der S–N-Bindung. Ähnlich dem Zerfall der Oxyschwefeltrifluoride, führt die thermische Zersetzung von  $\text{R}_2\text{NSF}_3$  zu einer Freisetzung von  $\text{SF}_4$ , welche in diesem Fall explosionsartig ablaufen kann (Schema 7).<sup>[44j,45]</sup>

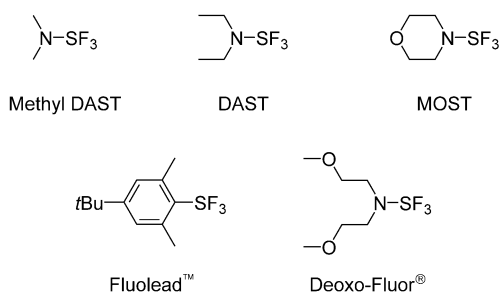


Schema 7. Mechanismus der Zerfallsreaktion von Aminoschwefeltrifluoriden am Beispiel von Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST).<sup>[44j]</sup>

Deutlich stabiler sind hingegen S–C-Bindungen, wodurch Zersetzung der Arylschwefeltrifluoride bei deutlich höheren Temperaturen und weniger exotherm verläuft.<sup>[46]</sup> Im Gegensatz zu den Aminoschwefeltrifluoriden gelingt die Darstellung der Arylschwefeltrifluoride nur durch die Fluorierung der entsprechenden Disulfid- beziehungsweise Thioetherivate unter oxidativen Bedingungen.<sup>[46–47]</sup> Neben  $\text{ArSF}_3$  Derivaten sind auch Alkylschwefeltrifluoride bekannt.<sup>[47c,48]</sup> Strukturell unterscheiden sich Organoschwefeltrifluoride nur geringfügig von ihrer Stammverbindung. Wie auch in  $\text{SF}_4$  liegt eine wippen-artige Geometrie um das Schwefelatom vor, koordiniert von drei Fluoratomen sowie dem organischen Rest.<sup>[44h,49]</sup> Das freie Elektronenpaar ist ebenfalls stereoaktiv und spannt mit den weiteren Liganden eine verzerrt-trigonale Bipyramide um das zentrale Schwefelatom auf, in welcher das Elektronenpaar zusammen mit einem Fluoratom und dem organischen Rest die Grundfläche bildet.<sup>[44h,49]</sup> Insgesamt sind die S–F-Bindungen in organisch substituierten Trifluorosulfanyl-Gruppen etwas länger als die des  $\text{SF}_4$  ( $1.554\text{--}1.596 \text{ \AA}$  S–F<sub>äq</sub>;  $1.670\text{--}1.7680 \text{ \AA}$  S–F<sub>äq</sub>), zeigen aber ebenfalls einen eher kovalenten Charakter der äquatorialen S–F-Bindung und hypervalenten Charakter für die beiden axialen S–F-Bindungen.<sup>[44h,49]</sup> Analog zu  $\text{SF}_4$  wird auch bei Schwefeltrifluoriden ein dynamischer Austausch der Fluoratome beobachtet.<sup>[26d,50]</sup> Aufgrund der hohen Toxizität sowie der erforderlichen

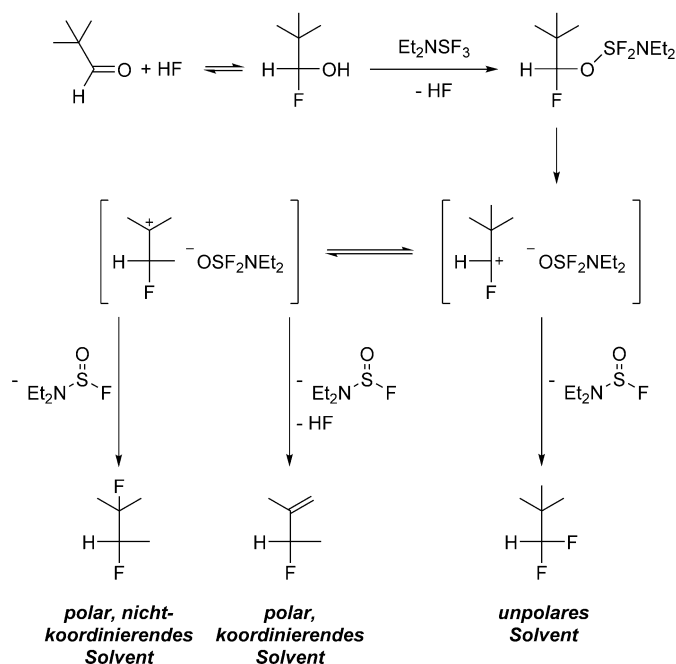
## 2. Kenntnisstand und Zielstellung

Reaktionsbedingungen, wird der Gebrauch von SF<sub>4</sub> in der organischen Synthese meist vermieden. Die genannten Amino- und Arylschwefeltrifluoride stellen jedoch gute Alternativen für die Anwendung in Deoxofluorierungsreaktionen dar und sind mittlerweile kommerziell erhältlich (*Schema 8*). Der Einsatz von Kohlenstoff substituierten  $\lambda^4$ -Trifluorosulfanyleinheiten in Deoxofluorierungsreaktionen ist bis heute nicht weit verbreitet und beschränkt sich auf einige wenige Publikationen.<sup>[46-47,47c,51]</sup> Eine Substitution einer der S–F-Bindungen führt, hervorgerufen durch den sterischen Anspruch der Substituenten aber auch durch den schwächeren induktiven Effekt auf das Schwefelatom, in allen Fällen zu einer geringeren Reaktivität der SF<sub>3</sub>-Derivate im Vergleich zu SF<sub>4</sub>.<sup>[12,44e,44f,44h,44k,45-47,52]</sup> Infolge der abgeschwächten Reaktivität ist es nicht immer möglich Carbonsäuren in Trifluoromethyl-Einheiten zu überführen, jedoch bietet die Substitution am Schwefelatom beispielsweise die Möglichkeit Stereoinformation einzuführen.<sup>[44i]</sup>



Schema 8. Kommerziell erhältliche Aminoschwefeltrifluoride.<sup>[10]</sup>

Mechanistisch laufen die Deoxofluorierungsreaktionen mit Organoschwefeltrifluoriden ähnlich derer mit SF<sub>4</sub> ab (*Schema 9*). Statt des R–O–SF<sub>3</sub>-Intermediats stellt hier die Bildung von R–O–SF<sub>2</sub>N den Schlüsselschritt dar. Am Beispiel der Fluorierung von Pivaldehyd mit DAST lässt sich zusätzlich die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion beschreiben.<sup>[3a,12,44f]</sup> Unabhängig von Umlagerungs- und Eliminierungsreaktionen ist hingegen der Zerfall der O–SF<sub>2</sub>N-Einheit unter Bildung des entsprechenden Aminosulfinylfluorids (N–SOF).<sup>[3a,12,44f]</sup>



Schema 9. Mechanismus der Deoxofluorierung mittels Organoschwefeltrifluoriden am Beispiel der Reaktion von Pivalaldehyd mit DAST.<sup>[3a,12,44f]</sup>

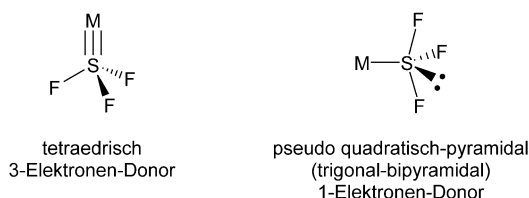
In der Reaktion mit Lewis-Säuren wird auch für Organoschwefeltrifluoride die Abstraktion eines Fluorids und die Bildung des entsprechenden Organodifluorosulfonium-Salzes beobachtet.<sup>[52d,53]</sup> Strukturell ähneln die Organodifluorosulfonium-Kationen wiederum dem  $[\text{SF}_3^+]$ -Kation und besitzen ebenfalls eine verzerrt trigonal-pyramidalen Koordination des Schwefelatoms. Aufgespannt wird diese Pyramide durch die beiden Fluoratome, sowie dem organischen Rest in der Grundfläche und dem freien Elektronenpaar an der Spitze.<sup>[48d,53c,53f-h,54]</sup> Im Festkörper werden, neben den eher kovalenten Anteilen der beiden S–F-Bindungen, auch Kontakte zwischen Anionen und Kationen detektiert, welche in einer verzerrt-oktaedrischen Geometrie um das Schwefelatom resultieren.<sup>[53c,53f,53g]</sup> Die dadurch hervorgerufene Asymmetrie im Falle der oktaedrischen Anionen  $[\text{SiF}_6^{2-}]$  und  $[\text{AsF}_6^-]$  lässt sich zudem auch in Schwingungs- und NMR-spektroskopischen Messungen beobachten.<sup>[48d,53c,53f,53g,54-55]</sup> Die S...F-Kontakte sind etwas länger als die in  $[\text{SF}_3^+]$ -Salzen und spiegeln die geringere Lewis-Azidität am Schwefelatom, hervorgerufen durch den organischen Substituenten, wider.<sup>[37a,37f,37h,53c,53f,53g]</sup> Die Abstraktion eines Fluorids von Organoschwefeltrifluoriden hat jedoch nicht nur eine Verkürzung der S–F-Bindungen zur Folge, sondern führt im Falle von Deoxo-Fluor<sup>®</sup>, MOST und DAST



zu deutlich stabileren Verbindungen.<sup>[53d,53e]</sup> Aminodifluorosulfonium-Salze finden hauptsächlich Anwendung als stabile Vorläuferverbindungen von Aminoschwefeltrifluoriden in der organischen Synthese, da sie *in situ* durch Zugabe einer Fluoridquelle, wie etwa  $3\text{HF}\cdot\text{Et}_3\text{N}$ , in diese überführt werden können.<sup>[53b,53d,53e,56]</sup>

### 2.3 Aktivierung von $\text{SF}_4$ : Übergangsmetallschwefeltrifluoride

Für die Funktionalisierung von  $\text{SF}_3$ -Einheiten, mit Übergangsmetallkomplexen anstelle von organischen Resten, sind bislang wenige Beispiele bekannt. Theoretische Berechnungen der Gruppe um *King* sagen ein dichotomes Verhalten des Trifluorsulfanyl-Liganden, ähnlich dem Nitrosyl-Liganden, vorher (*Schema 10*).<sup>[57]</sup> Dabei nimmt die  $\text{SF}_3$ -Gruppe entweder eine tetraedrische Koordination (formaler 3-Elektronen-Donor) oder eine trigonal-bipyramidale Anordnung um das Schwefelatom (formaler 1-Elektronen-Donor) an. Berechnungen zu den spektroskopisch charakterisierten Komplexen *trans*- $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{F})(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  und *trans*- $[\text{Pt}(\text{F})(\text{SF}_3)(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Cy}, i\text{Pr}$ ) konvergieren alle in einer trigonal-bipyramidalen Minimumstruktur.<sup>[13d,57a]</sup>



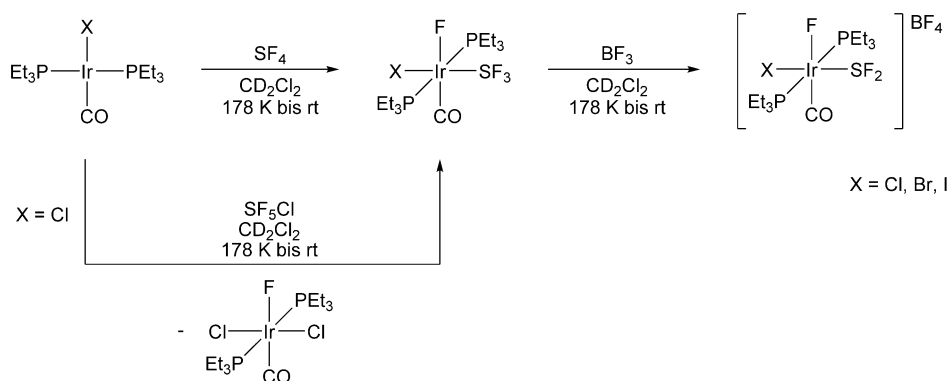
Schema 10. Darstellung der theoretischen Vorhersage von strukturellen und elektronischen Eigenschaften des  $\text{SF}_3$ -Liganden.

Für die theoretisch untersuchten Systeme  $[\text{M}(\text{SF}_3)(\text{CO})_n]$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Ta}, n = 5$ ;  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}, n = 4$ ) und  $[\text{CpM}(\text{SF}_3)(\text{CO})_n]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, n = 2$ ;  $\text{M} = \text{Os}, n = 1$ ;  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}, n = 0$ ) wird jeweils eine tetraedrische Koordination des Schwefelatoms, in der Funktion eines 3-Elektronen-Donors, vorhergesagt.<sup>[57]</sup> Nach den Wiberg-Indizes der *Natural Bond Orbital (NBO)*-Analyse tragen diese Komplexe formal eine Metall-Schwefel-Dreifachbindung.<sup>[57b]</sup> Lediglich für  $[\text{Co}(\text{SF}_3)(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{Ir}(\text{SF}_3)(\text{CO})_3]$  und  $[\text{CpFe}(\text{SF}_3)(\text{CO})]$  wurde eine Präferenz für die trigonal-bipyramidale Anordnung um das Schwefelatom gefunden.<sup>[57]</sup> Basierend auf Berechnungen zur Fluorid-Migration von  $[\text{M}(\text{SF}_3)]$  hin zu  $[\text{MF}(\text{SF}_2)]$ , vermuten die

## 2. Kenntnisstand und Zielstellung

Autoren eine generelle Instabilität von SF<sub>3</sub>-Liganden in tetraedrischer Koordination an Übergangsmetallen der vierten und sechsten Periode.<sup>[57]</sup> Im Vergleich zu den experimentell bekannten Komplexen sind die theoretischen Systeme jedoch nur bedingt aussagekräftig, da sich die Eigenschaften und vor allem die Strategie zur Darstellung der SF<sub>3</sub>-Liganden in λ<sup>6</sup>- (3-Elektronen-Donor) und λ<sup>4</sup>-Koordination (1-Elektronen-Donor) doch deutlich unterscheiden sollten.

Die ersten experimentellen Hinweise auf Übergangsmetall substituierte λ<sup>4</sup>-Trifluorsulfanyl-Einheiten konnten in der Reaktion von Vaska-ähnlichen Iridium-Komplexen mit SF<sub>5</sub>Cl gefunden werden.<sup>[17a]</sup> Neben der formalen Addition von ClF an das Metallzentrum wurden vier komplexe Resonanzsignale gleicher Intensität beobachtet, welche durch Umsetzung von SF<sub>4</sub> mit *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] reproduziert und *trans*-[Ir(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zugeordnet werden konnten (Schema 11).<sup>[17a,17c,17d]</sup>



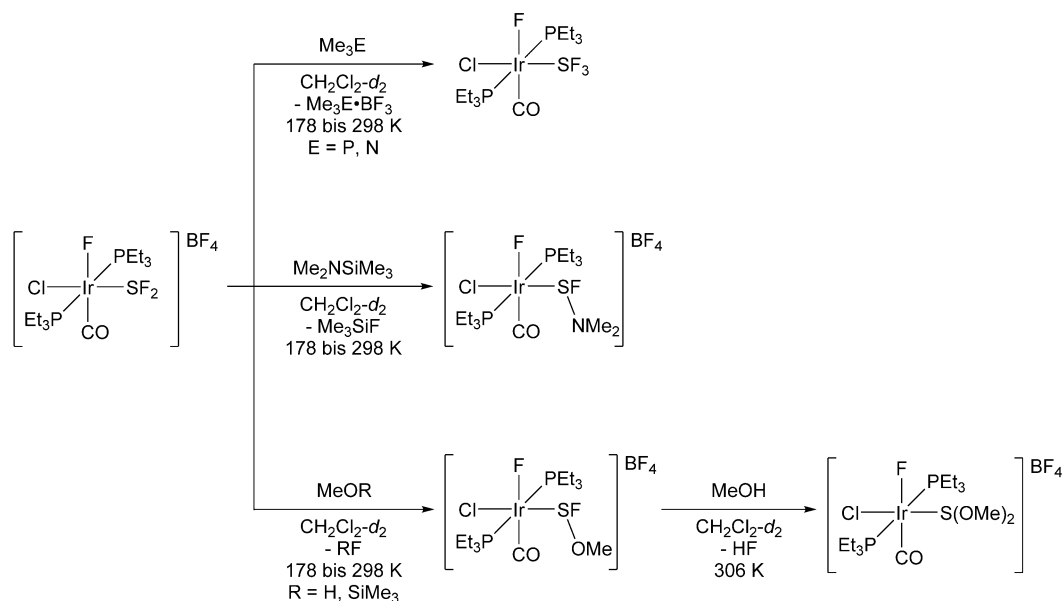
Schema 11. Darstellung von *trans*-[Ir(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und *trans*-[Ir(X)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (X = Cl, Br, I).<sup>[17a,17c,17d]</sup>

Des Weiteren war es möglich, *trans*-[Ir(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Br, I) durch den Einsatz der entsprechenden Vorläuferkomplexe *trans*-[Ir(X)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] darzustellen.<sup>[17a,17c,17d]</sup> Werden hingegen die Pseudohalogenidokomplexe *trans*-[Ir(L)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (L = NCO, NCS) eingesetzt, so wurden Produktgemische aus verschiedenen SF<sub>3</sub>-Komplexen erhalten.<sup>[17d]</sup> Neben der Variation des anionischen Liganden konnten auch sterische Faktoren durch die Reaktion von *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>2</sub>Ph, PEtPh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, Cy) mit SF<sub>4</sub> untersucht werden.<sup>[17d]</sup> Der Kegelwinkel der Phosphanliganden scheint dabei von großer Bedeutung zu sein, da für *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] die Addition erst bei 323 K ablaufen konnte und für *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] keine Reaktion

## 2. Kenntnisstand und Zielstellung

beobachtet wurde. Bei den Komplexen, welche sterisch weniger anspruchsvolle Phosphanliganden tragen, läuft die Reaktion mit SF<sub>4</sub> hingegen bereits bei 178 K ab.

Ein zu SF<sub>4</sub> analoges Verhalten gegenüber Lewis-Säuren konnte für *trans*-[Ir(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I) in der Reaktion mit BF<sub>3</sub> gezeigt werden und resultiert dabei in der Bildung von *trans*-[Ir(X)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (*Schema 11*).<sup>[17c,17d]</sup> Eine anschließende Modifikation des schwefelhaltigen Liganden ist durch Umsetzung mit Nukleophilen möglich (*Schema 12*).<sup>[17d]</sup> Beispielsweise können *trans*-[Ir(Cl)(F){SF(OMe)}(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] und *trans*-[Ir(Cl)(F){S(OMe)<sub>2</sub>}(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] durch die Reaktion von *trans*-[Ir(Cl)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] mit der entsprechenden Menge an Methanol erhalten werden. Obwohl der SF<sub>3</sub>-Ligand eine gewisse Ähnlichkeit zu SF<sub>4</sub> aufweist, konnte keine Wechselwirkung zwischen NMe<sub>3</sub> und *trans*-[Ir(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] anhand der <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren festgestellt werden.

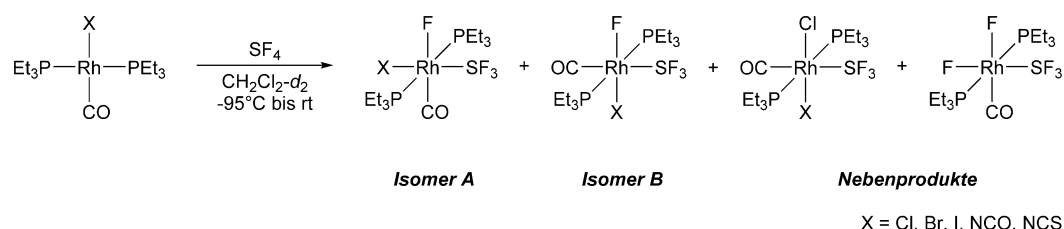


Schema 12. Reaktionsverhalten von *trans*-[Ir(Cl)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] gegenüber Lewis-Basen und Nukleophilen.<sup>[17d]</sup>

Im Vergleich zu den analogen Iridium-Verbindungen, zeigen die Rhodium-Komplexe *trans*-[Rh(X)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I, NCS, NCO) keine selektive Addition in der Reaktion mit SF<sub>4</sub> (*Schema 13*).<sup>[17b]</sup> In allen Reaktionen werden zwei Isomere von *trans*-[Rh(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] als Hauptprodukt beobachtet.

## 2. Kenntnisstand und Zielstellung

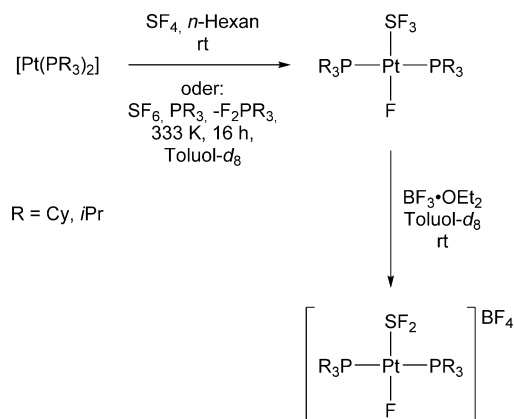
Dabei befindet sich entweder der Ligand X (**Isomer A**) oder der Carbonyl-Ligand (**Isomer B**) in einer *trans*-ständigen Anordnung zur SF<sub>3</sub>-Einheit. Das Verhältnis der beiden Isomere steht in Abhängigkeit zum sterischen Anspruch des Liganden X, wobei für X = I der geringste Anteil und für X = Cl der größte Anteil an **Isomer B** in der Reihe der Halogene erhalten wird. Basierend auf der Zuordnung der Resonanzsignale in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren liegen zudem *trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und *trans*-[Rh(X)(Cl)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (CO *trans* zu SF<sub>3</sub>) vor. Im Gegensatz zu den analogen Iridiumkomplexen, sind die Rhodiumkomplexe *trans*-[Rh(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] nur bei tiefen Temperaturen (ca. 173-260 K) stabil und zerfallen anschließend, unter anderem unter Bildung von SPet<sub>3</sub> und F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub>.



Schema 13. Umsetzung von *trans*-[Rh(X)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I, NCS, NCO) mit SF<sub>4</sub>.<sup>[17b]</sup>

Eine Besonderheit unter den experimentell bekannten λ<sup>4</sup>-Trifluorosulfanyl-Komplexen stellt *trans*-[Pt(F)(SF<sub>3</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Cy, *i*Pr) dar, da die Darstellung sowohl durch die Addition von SF<sub>4</sub>, als auch durch die Reduktion von SF<sub>6</sub> in Gegenwart von PR<sub>3</sub> an *trans*-[Pt(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erfolgen kann (Schema 14).<sup>[13d,58]</sup> An *trans*-[Pt(F)(SF<sub>3</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] konnten erstmals Studien zur Fluorierung organischer Moleküle durchgeführt werden.<sup>[13d,58]</sup> Dabei zeigte sich, dass *trans*-[Pt(F)(SF<sub>3</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zur Deoxofluorierung von Alkoholen bzw. Ketonen eingesetzt werden kann. Ganz ähnlich der Deoxofluorierung mit SF<sub>4</sub> wird *trans*-[Pt(F)(SOF)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] als organometallisches Produkt gebildet. Auffällig ist dabei die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von *trans*-[Pt(F)(SF<sub>3</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gegenüber Alkoholen, da bei 213 K *trans*-[Pt(F){S(OR)}<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][HF<sub>2</sub>] (R = Et, Ph) als Produkt einer Alkoholyse an Stelle von *trans*-[Pt(F)(SOF)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erhalten wird.<sup>[18,58]</sup> Die Umsetzung von *trans*-[Pt(F)(SF<sub>3</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Cy, *i*Pr) mit BF<sub>3</sub> führt zur Abstraktion eines Fluorids der SF<sub>3</sub>-Einheit.<sup>[13d]</sup> Ähnlich den Molekülstrukturen im Festkörper von [SF<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>] und [SF<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (siehe Kapitel 2.1 und 2.2) zeigt

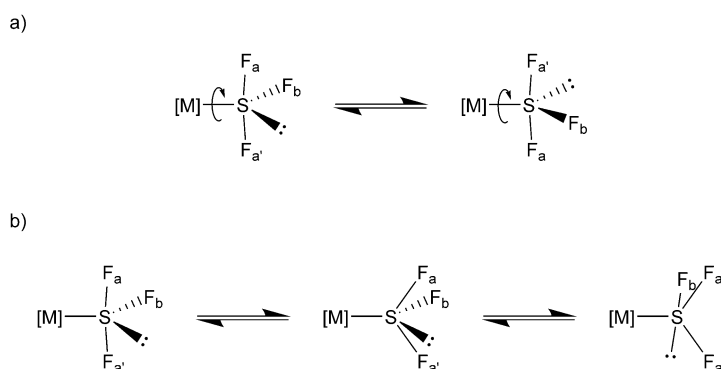
*trans*-[Pt(F)(SF<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] eine verzerrt trigonal-pyramidale Koordination des Schwefelatoms durch die beiden Fluoratome und das Platin-Zentralmetall.<sup>[13d,58]</sup> In Substitutionsreaktionen an *trans*-[Pt(F)(SF<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] mit EtOH bzw. Pinakol können ferner die Verbindungen *trans*-[Pt(F){SF(OEt)}(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] und *trans*-[Pt(F){S(pin)}(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (pin = O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) erzeugt werden.<sup>[18,58]</sup>



Schema 14. Darstellung von *trans*-[Pt(F)(SF<sub>3</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Cy, *i*Pr) und *trans*-[Pt(F)(SF<sub>2</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>].<sup>[13d,58]</sup>

Obwohl bislang für keinen der experimentell beschriebenen SF<sub>3</sub>-Komplexe Daten zur Struktur im Festkörper erhalten werden konnten, verifizieren die NMR-spektroskopischen Daten die Präsenz eines stereoaktiven Elektronenpaares am Schwefelatom.<sup>[13d,17a-d]</sup> Die Grundfläche der trigonal-bipyramidalen Struktur um das Schwefelatom bilden jeweils das Zentralmetall zusammen mit einem Fluoratom und dem freien Elektronenpaar. Dies führt zu drei Resonanzsignalen im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum und somit zur Unterscheidbarkeit der schwefelgebundenen Fluoratome.<sup>[17a-d]</sup> Auch für metallgebundene SF<sub>3</sub>-Einheiten wird ein dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala beobachtet, welche jedoch im Gegensatz zu SF<sub>4</sub> nicht ausschließlich in einer Berry-Pseudorotation begründet liegt. Bei steigender Temperatur wird im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zuerst die Koaleszenz der beiden Fluoratome F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> detektiert. Dieses Phänomen spricht für die Rotation der SF<sub>3</sub>-Einheit um die Metall-Schwefel-Bindung [Schema 15a)] und kann NMR-spektroskopisch bislang nur für die oktaedrisch koordinierten Rhodium- und Iridium-Komplexe aufgelöst werden.<sup>[17a-d]</sup> Bei abermaliger Erhöhung der Temperatur wird ein weiterer Koaleszenzpunkt und anschließend ein gemittelt Resonanzsignal für F<sub>a</sub>, F<sub>a'</sub> und F<sub>b</sub> im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum beobachtet. Bislang

konnte der Mechanismus des zweiten Austauschs nicht eindeutig bestimmt werden, jedoch sind die Ergebnisse mit einer Berry-Pseudorotation vereinbar [Schema 15b)].<sup>[17d]</sup>



Schema 15. Mögliche Dynamik von metallgebundenen SF<sub>3</sub>-Einheiten. a) Rotation um die Metall–Schwefel-Bindung, b) Berry-Pseudorotation.

Die Dynamik kann auch anhand des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums untersucht werden, jedoch kann die Rotation um die Metall–Schwefel-Bindung aufgrund der kleineren Resonanzfrequenz nicht aufgelöst werden. Trotzdem zeigen die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen Resonanzsignale mit starkem Dacheffekt für die beiden inequivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden. Bei Temperaturerhöhung wird anschließend ein gemitteltes Signal für die beiden, auf der NMR-Zeitskala nun äquivalenten Phosphoratome, detektiert.

### 2.4 Zielstellung

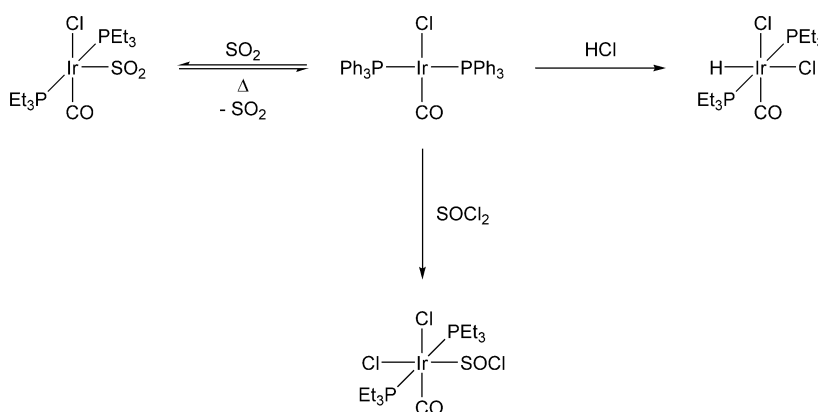
Die vorliegende Dissertation hat die Stabilisierung von SF<sub>3</sub>-Einheiten an Komplexen des Rhodiums und Iridiums zum Ziel. Dabei soll zunächst die Synthese und Charakterisierung geeigneter Vorläuferkomplexe des Rhodiums und Iridiums in der Oxidationsstufe +I angestrebt werden. Um die unter *Abschnitt 2.3* erwähnten Selektivitätsprobleme zu minimieren, liegt ein besonderer Fokus auf einfachen Syntheserouten für Fluoridokomplexe. Die Synthese der SF<sub>3</sub>-Komplexe soll über die oxidative Addition von SF<sub>4</sub> erreicht werden.

Im Falle einer erfolgreichen Darstellung von SF<sub>3</sub>-Komplexen steht, neben der umfassenden Charakterisierung, die Variation von sterischen und elektronischen Parametern im Mittelpunkt. Die Auswirkung dieser Faktoren auf die Reaktivität der Komplexe soll in Umsetzungen mit Lewis-Säuren, sowie Nukleophilen untersucht werden. Mögliche reaktive Zwischenstufen sind dabei von besonderem Interesse, da so möglicherweise mechanistische Einblicke in Schlüsselschritte von Fluorierungsreaktionen möglich sind.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der dargestellten Rhodium-Verbindungen anhand der chemischen Verschiebung des <sup>103</sup>Rh-Zentralmetalls. Dabei sollen Trends herausgearbeitet werden, um zur Nutzung der <sup>103</sup>Rh-NMR-Spektroskopie als Analysewerkzeug beizutragen.

### 3 Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Unter der Bezeichnung „Komplex des Vaska-Typs“ werden Verbindungen der Form  $trans-[M(X)(CO)(L)_2]$  ( $M = Rh, Ir$ ;  $X = \text{Halogen oder Pseudohalogen}$ ;  $L = \text{neutraler Ligand}$ ) zusammengefasst.<sup>[59]</sup> Als weitere Variation dieses Strukturmotivs kann der Austausch des Carbonyl-Liganden durch andere neutrale  $\pi$ -Akzeptor Liganden in Betracht gezogen werden. Komplexe des Vaska-Typs gelten weithin als Modellbeispiele zur Vermittlung und Untersuchung der Grundlagen von oxidativen Additionsreaktionen im Bereich der homogenen Katalyse.<sup>[60]</sup> Typische Substrate sind dabei kleine Molekülen, wie  $H_2$ ,  $HCl$  oder  $O_2$ , jedoch wurden in den letzten 50 Jahren unzählige weitere Beispiele für Substrate gefunden, welche oxidativ an das Metallzentrum addieren (*Schema 16*).<sup>[17c,61]</sup> Das Strukturmotiv  $trans-[M(X)(CO)(PR_3)_2]$  ermöglicht es, sowohl geometrische als auch elektronische Parameter den jeweiligen Anforderungen, wie beispielsweise der oxidativen Addition von  $SF_4$ , anzupassen. Neben dem sterischen Anspruch der Phosphanliganden ist die Wahl des Zentralmetalls eine wichtige, aber einfach zu adressierende Stellschraube. So laufen Additionsreaktionen an Komplexen des Iridiums im Vergleich zu den entsprechenden Rhodium-Analoga deutlich leichter ab.<sup>[59-60,62]</sup>



Schema 16. Beispiele für die oxidative Addition von  $HCl$  sowie  $SOCl_2$  und die reversible Koordination von  $SO_2$  an  $trans-[Ir(Cl)(CO)(PPh_3)_2]$ .<sup>[61b,61d,61f]</sup>



#### 3.1 Synthese und Charakterisierung von Rhodium(I)- und Iridium(I)-Fluorido-Komplexen des Vaska-Typs

Weiterhin bietet der anionische Ligand Möglichkeiten, die Parameter des Systems einzustellen, weshalb in der Literatur bereits eine Vielzahl an Syntheserouten für Halogenido- bzw. Pseudohalogenido-Derivate beschrieben sind.<sup>[61e]</sup> Auffällig ist vor allem die große Zahl der Chlorido-, Bromido- und Iodido-substituierten Verbindungen im Vergleich zu den analogen Fluorido-Komplexen.<sup>[63]</sup> Dabei zeigen Literaturbeispiele, dass mit der Einführung von Fluorido-Liganden ungewöhnliche Reaktionspfade beschritten werden können.<sup>[15d,64]</sup> Ermöglicht werden diese durch die labile Metall–Fluor-Bindung der elektronenreichen Übergangsmetalle, welche unter anderem durch die Kombination des harten Fluorids mit dem eher weichen Metallzentrum (in niedriger Oxidationsstufe) begründet werden kann.<sup>[64a,65]</sup> Der daraus resultierenden repulsiven Wechselwirkung kann in Vaska-ähnlichen Komplexen entgegengewirkt werden, da durch den CO-Liganden die Elektronendichte am Metall verringert und so die M–F-Bindung stabilisiert wird.<sup>[64a,65-66]</sup> Das Strukturmotiv *trans*-[M(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Ir, Rh) stellt somit sowohl in der Klasse der Fluorido-, als auch in der Klasse der Vaska-artigen Komplexe eine Besonderheit dar.

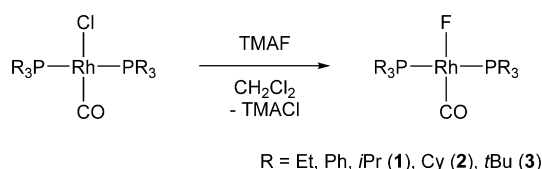
Trotz der Vielzahl an kommerziell verfügbaren Fluorierungsmitteln sind bis heute nur wenige Rhodium-<sup>[17g,63a,63d,63e,67]</sup> und Iridium-Fluorido-Komplexe<sup>[63a,63c,67c,68]</sup> in der Oxidationsstufe +I bekannt. Am weitesten verbreitet ist der Einsatz von nukleophilen Fluorquellen, wie etwa AgF, TBAF·3H<sub>2</sub>O (TBAF = Tetra(*n*-butyl)ammoniumfluorid) oder Et<sub>3</sub>N·3HF, wobei die Einführung des Fluoridoliganden entweder durch Halogenaustausch oder Protonierung von Hydroxy- bzw. Hydridoliganden gelingt.

##### 3.1.1 Darstellung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et, Ph, *i*Pr (1), Cy (2), *t*Bu (3)]

Die Vaska-ähnlichen Rhodiumkomplexe *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et<sup>[69]</sup>, Ph<sup>[67g]</sup>, *i*Pr (1)<sup>[63d]</sup>, Cy (2)<sup>[63e]</sup>] sind in der Literatur bereits beschrieben und jeweils

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

über unterschiedliche Syntheserouten zugänglich. In Anlehnung an die Darstellung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] konnte eine allgemeingültige Strategie zur Darstellung solcher Fluoridokomplexe entwickelt werden, wobei *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et, Ph, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)] durch die Umsetzung der entsprechenden Chloridokomplexe mit Tetramethylammoniumfluorid (TMAF) in Dichlormethan in guten Ausbeuten erhalten werden (*Schema 17*). Wichtig ist bei allen Darstellungen eine Reaktionszeit von 15-30 min und der Verzicht auf eine Homogenisierung der Reaktionslösung mittels Magnetrührer, da sonst unbekannte Nebenprodukte auftreten. Die Verbindungen *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Ph<sup>[67o]</sup>, *i*Pr (**1**)<sup>[63d]</sup>, Cy (**2**)<sup>[63e]</sup>] wurden anhand ihrer NMR-spektroskopischen Daten identifiziert. Zusätzlich wurde die chemische Verschiebung in der <sup>103</sup>Rh-Domäne durch die Aufnahme von <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-Spektren für die Komplexe *trans*-[Rh(X)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = Cl, R = Et, *i*Pr, Cy, *t*Bu; X = F, R = Et, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)] bestimmt (*Abschnitt 3.4*). Für *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *i*Pr (**1**), Cy (**2**)] konnten ergänzende Daten für die Molekülstruktur im Festkörper erhalten werden. Durch die Verwendung von *trans*-[Rh(Cl)(<sup>13</sup>CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] kann die zu **3** isotopologe Verbindung *trans*-[Rh(F)(<sup>13</sup>CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**-<sup>13</sup>C) erhalten werden.



Schema 17. Umsetzung von *trans*-[Rh(Cl)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et, Ph, *i*Pr, Cy, *t*Bu) mit TMAF zu *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et, Ph, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)].

Der Fluoridokomplex *trans*-[Rh(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) wurde in guter Ausbeute (91%) erhalten und mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert. Die Verbindung **3** ist gut in THF, Benzol, Toluol, Hexan und Dichlormethan löslich. Im Gegensatz zu *trans*-[Rh(Cl)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], bildet **3** in Lösung keine bimetallische Strukturen unter Dissoziation von Phosphanliganden aus.<sup>[70]</sup>

Das LIFDI-TOF-Massenspektrum von **3** zeigt einen Peak bei *m/z* = 554.4 (ber.: *m/z* = 554.3), welcher dem Molekülion [M<sup>+</sup>] von **3** zugeordnet werden kann. Das

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *trans*-[Rh(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) zeigt ein Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von  $\delta = 79.5$  ppm für die zueinander *trans*-ständigen Phosphoratome der PtBu<sub>3</sub>-Liganden. Die Kopplung der Phosphoratome mit dem Rhodiumkern ist mit 136 Hz, mit Ausnahme von *trans*-[Rh(F)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], stärker als in den anderen Vaska-ähnlichen Rhodium-Fluoridokomplexen [ $\text{P}(^1J_{\text{Rh,P}}) = 129 \text{ Hz}$ ].<sup>[63d,63e,67o,69]</sup> Die  $^2J_{\text{P,F}}$ -Kopplungskonstante hingegen liegt mit 17 Hz im charakteristischen Bereich für die Aufspaltung *cis*-ständiger Phosphor- und Fluoratome an Rhodiumzentren.<sup>[63d,63e,67o,69]</sup> Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der zu **3** isotopologen Verbindung *trans*-[Rh(F)(<sup>13</sup>CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**-<sup>13</sup>C) zeigt im Vergleich zu dem Spektrum von **3** eine zusätzliche Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung. Das Signal spaltet zu einem Dublett von Dubletts auf, wobei die Kopplung der beiden Phosphoratome zum *cis*-ständigen Carbonylliganden 14 Hz beträgt und so mit den Beträgen von literaturbekannten Verbindungen übereinstimmt.<sup>[71]</sup>

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird für **3** ein Dublett von Triplets bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -258.3$  ppm detektiert. In der Reihe der Trialkylphosphan-substituierten Komplexe *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et, Ph, *i*Pr (**1**), Cy (**2**)] ist der Fluoridoligand von **3** am stärksten entschirmt, befindet sich aber dennoch, ebenso wie die  $^1J_{\text{Rh,F}}$ -Kopplungskonstante (52 Hz), in einem typischen Bereich für Rhodium(I)-gebundene Fluoratome.<sup>[63d,63e,67o,69]</sup> Die  $^2J_{\text{P,F}}$ -Kopplung von 17 Hz zu den beiden äquivalenten Phosphoratomen der Phosphanliganden zieht die Triplett-Aufspaltung des Resonanzsignals nach sich.<sup>[63d,63e,67o,69]</sup> Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der zu **3** isotopologen Verbindung **3**-<sup>13</sup>C zeigt ein Signal in Form eines Dublett von Dubletts von Triplets. Im Vergleich mit dem Spektrum von **3** wird die zusätzliche Kopplung des <sup>13</sup>C-markierten Kohlenstoffatoms der Carbonyleinheit zum *trans*-ständigen Fluoratom von 77 Hz ersichtlich.<sup>[63d,67o,71a,71e,72]</sup>

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR-Spektrum von **3** zeigt eine Korrelation des Dubletts von Dubletts in der  $^{31}\text{P}$ -Domäne zu einem Dublett bei einer Verschiebung von  $\delta = -8259$  ppm in der <sup>103</sup>Rh-Domäne, wobei die Kopplungskonstanten mit den Werten aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - bzw.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum übereinstimmen (Abbildung 7). Trends in der Reihe von *trans*-[Rh(X)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = Cl, R = Et,

*i*Pr, Cy, *t*Bu; X = F, R = Et, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)] und mit den Verbindungen aus den folgenden Kapiteln werden in *Abschnitt 3.4* aufgezeigt und diskutiert.

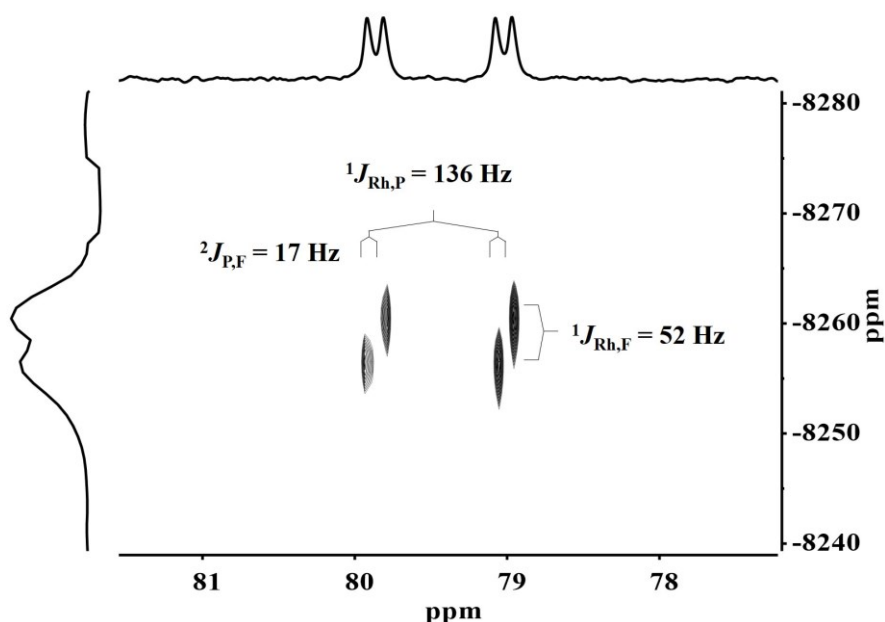


Abbildung 7.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{103}\text{Rh}$ -HMQC-NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{Rh}(\text{F})(\text{CO})(\text{PtBu}_3)_2]$  (**3**).

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *trans*- $[\text{Rh}(\text{F})(^{13}\text{CO})(\text{PtBu}_3)_2]$  (**3**- $^{13}\text{C}$ ) wird ein Dublett von Dubletts von Triplets in einem für rhodiumgebundene Carbonylliganden typischen Verschiebungsbereich von  $\delta = 195.8$  ppm detektiert.<sup>[63d,67o,73]</sup> Die Aufspaltung ergibt sich aus Kopplung des  $^{13}\text{C}$ -markierten Kohlenstoffatoms zu einem Rhodiumkern, sowie einem *trans*-ständigen Fluoratom ( $^2J_{\text{C},\text{F}} = 77$  Hz) und zwei *cis*-ständige äquivalente Phosphorzentren ( $^2J_{\text{C},\text{P}} = 14$  Hz). Die  $^1J_{\text{Rh},\text{C}}$ -Kopplungskonstante ist vergleichbar mit Beispielen aus der Literatur und beträgt 68 Hz.<sup>[63d,67o,73]</sup>

Im IR-Spektrum von *trans*- $[\text{Rh}(\text{F})(\text{CO})(\text{PtBu}_3)_2]$  (**3**) wird eine intensive Bande bei  $\tilde{\nu} = 1919\text{ cm}^{-1}$  detektiert, welche im typischen Bereich für  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingungen von Rhodium(I)-gebundenen Carbonylliganden liegt.<sup>[63a,63d,63e,74]</sup> Im Vergleich zu *trans*- $[\text{Rh}(\text{F})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  [R = Et, Ph, *i*Pr (**1**), Cy (**2**)] ist die Absorptionsbande des Carbonylliganden von **3** zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und resultiert aus der erhöhten Lewis-Basizität der *PtBu*<sub>3</sub>-Liganden.<sup>[63a,63d,63e,69]</sup> Die Bande der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingungen im IR-Spektrum von **3**- $^{13}\text{C}$  liegt bei  $\tilde{\nu} = 1874\text{ cm}^{-1}$  und ist somit im Verhältnis zur CO-

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Absorptionsbande von *trans*-[Rh(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Wellenzahldifferenz von  $\Delta\tilde{\nu} = 45 \text{ cm}^{-1}$  ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert unter Annahme eines harmonischen Oszillators ( $\Delta\tilde{\nu} = 43 \text{ cm}^{-1}$ ).

Für die Verbindungen *trans*-[Rh(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) und *trans*-[Rh(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) konnten, jeweils aus einer konzentrierten Lösung in *n*-Hexan, für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Der Komplex **1** kristallisiert in Form gelber Platten in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Molekülstruktur von **1** im Festkörper ist in *Abbildung 8* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 1* aufgelistet.

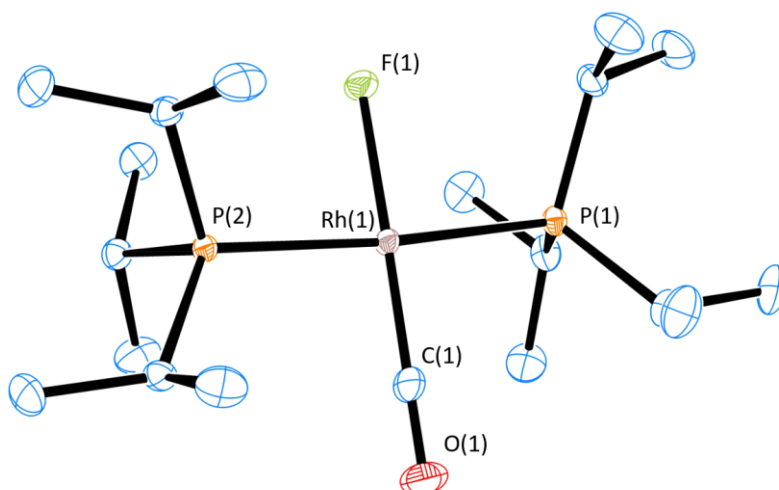


Abbildung 8. ORTEP Diagramm der Molekülstruktur des Komplexes *trans*-[Rh(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes *trans*-[Rh(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–F(1)	2.0075(6)	F(1)–Rh(1)–P(1)	88.37(2)
Rh(1)–C(1)	1.7826(11)	F(1)–Rh(1)–C(1)	178.33(5)
Rh(1)–P(1)	2.3317(3)	Rh(1)–C(1)–O(1)	178.99(11)
Rh(1)–P(2)	2.3327(3)	P(2)–Rh(1)–P(1)	174.348(9)
O(1)–C(1)	1.1563(14)	C(2)–P(1)–C(3)	104.00(5)
		C(2)–P(1)–C(4)	104.10(5)
		C(3)–P(1)–C(4)	111.70(5)
		C(5)–P(2)–C(6)	103.78(5)
		C(5)–P(2)–C(7)	104.46(5)
		C(6)–P(2)–C(7)	111.82(5)

Das Rhodium-Zentrum von *trans*-[Rh(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) befindet sich in einer nahezu idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie ( $\tau_4' = 0.04$ ). Die leichte Abweichung von der idealen Struktur lässt sich sowohl im P–Rh–P- als auch im F–Rh–C-Winkel mit 174.348(9)° und 178.33(5)° beobachten. Die Rh–P-Bindungslängen liegen mit 2.3327(3) und 2.3317(3) Å im Bereich literaturbekannter Verbindungen, sind aber kürzer als die in *trans*-[Rh(Cl)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>[63d,75]</sup> Im Vergleich zu den meisten literaturbekannten Beispielen ist die Rh–F-Bindungslänge von **1** mit 2.0075(6) Å leicht verkürzt.<sup>[63d,67f,67g,76]</sup> Gegenüber der Molekülstruktur im Festkörper von *trans*-[Rh(F)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [ $d(\text{Rh–F}) = 2.046(2)$  Å] lässt sich der elektronische Einfluss der Phosphanliganden auf die Rh–F-Bindung gut beobachten.<sup>[77]</sup> Nach dem *Tolman Electronic Parameters* (TEP) stellt PPh<sub>3</sub> im Vergleich zu PiPr<sub>3</sub> den besseren Donor dar und erhöht so die Elektronendichte am Metall, woraus letztendlich eine längere Rh–F-Bindung resultiert.<sup>[78]</sup> Ein ähnliches Phänomen wurde bereits für die Rh–Cl-Bindung in *trans*-[Rh(Cl)(CO)(APh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (A = P, As, Sb) anhand der Molekülstrukturen im Festkörper und IR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt.<sup>[59,79]</sup> Sowohl der Rh–C-, als auch der C–O-Abstand von **1** zeigen keinen signifikanten Unterschied zu *trans*-[Rh(F)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>[80]</sup> Der Abstand des Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms der Carbonyleinheit in der Festkörperstruktur von **1** ist vergleichbar mit dem von *trans*-[Rh(Cl)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], jedoch ist die Rh–C-Bindung von **1** etwas länger (1.7826(11) Å vs 1.698(5) Å).<sup>[75c]</sup>

Der Komplex *trans*-[Rh(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  in Form gelber Stäbe. Die Molekülstruktur von **2** im Festkörper ist in *Abbildung 9* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 2* aufgelistet.

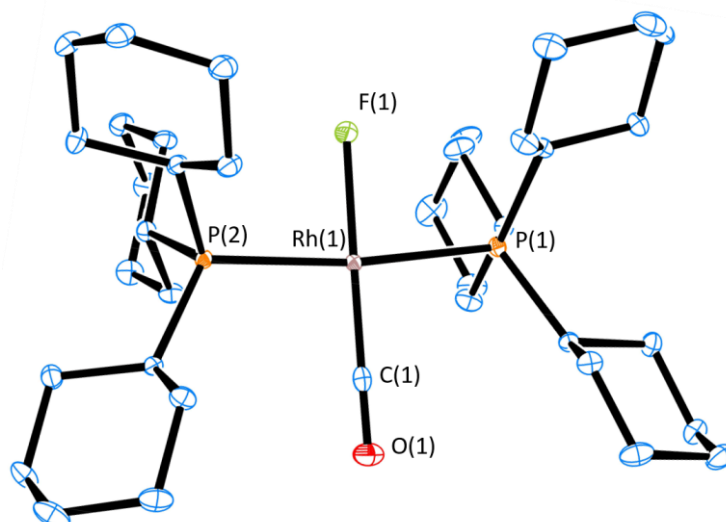


Abbildung 9. ORTEP Diagramm der Molekülstruktur des Komplexes *trans*-[Rh(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes *trans*-[Rh(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–F(1)	2.0085(12)	F(1)–Rh(1)–P(1)	86.11(3)
Rh(1)–C(1)	1.794(2)	F(1)–Rh(1)–C(1)	178.30(7)
Rh(1)–P(1)	2.3220(5)	Rh(1)–C(1)–O(1)	179.13(19)
Rh(1)–P(2)	2.3177(5)	P(2)–Rh(1)–P(1)	171.94(2)
O(1)–C(1)	1.153(2)	C(2)–P(1)–C(3)	103.44(9)
		C(2)–P(1)–C(4)	104.59(9)
		C(3)–P(1)–C(4)	113.09(9)
		C(5)–P(2)–C(6)	103.35(9)
		C(5)–P(2)–C(7)	105.06(9)
		C(6)–P(2)–C(7)	111.81(9)

Auch für *trans*-[Rh(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) weicht die Koordinationsgeometrie um das Rhodiumzentrum mit P–Rh–P- und F–Rh–C-Winkeln von 171.94(2)° und 178.30(7)° geringfügig von der idealen quadratisch-planaren Struktur ab ( $\tau_4' = 0.05$ ). Analog zu bekannten PCy<sub>3</sub>-substituierten Rhodium(I)-Komplexen, liegen die Rh–P-Abstände von **2** zwischen 2.3220(5) Å und 2.3177(5) Å und sind im Vergleich zu *trans*-[Rh(Cl)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] leicht verkürzt.<sup>[75c,81]</sup> Die Rh–F-Bindung von **2** ist ebenfalls kürzer als die der literaturbekannten Beispiele.<sup>[63d,67f,67g,76]</sup> Gegenüber *trans*-[Rh(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) ist kein Unterschied in der Länge der Rh–F-Bindung zu beobachten. Der Abstand des

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

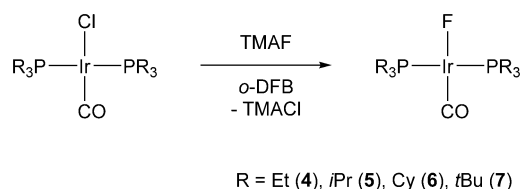
---

Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms der Carbonyleinheit von 1.153(2) Å liegt im typischen Bereich von Vaska-ähnlichen Komplexen des Rhodiums.<sup>[75a,75c,80]</sup> Auch für **2** wird eine Aufweitung der Rh–C-Bindung gegenüber des analogen Chloridokomplexes beobachtet (1.794(2) Å vs 1.745(5) Å).<sup>[75c]</sup>



### 3.1.2 Darstellung von *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (4), *i*Pr (5), Cy (6), *t*Bu (7)]

Im Gegensatz zu vergleichbaren Rhodiumkomplexen sind für Vaska-ähnliche Iridium-Fluorido-Komplexe, bis auf *trans*-[Ir(F)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und *trans*-[Ir(F)(CO){P(*o*-tol)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (*o*-tol = 2-Methylphenyl), keine Beispiele bekannt.<sup>[63a-c,82]</sup> Es ist hinzuzufügen, dass der erste Schritt in der Darstellung von *trans*-[Ir(F)(CO){P(*o*-tol)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] die Fluorierung von [Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>] mit elementarem Fluor in *o*HF beinhaltet und die Darstellung somit nicht über einen Austausch des Halogenidoliganden geschieht.<sup>[63c]</sup> In Anlehnung an die in *Abschnitt 3.1.1* vorgestellte Methode wurde *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (4), *i*Pr (5), Cy (6), *t*Bu (7)] durch eine Halogenidaustauschreaktion von *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et, *i*Pr, Cy, *t*Bu] mit Tetramethylammoniumfluorid in *ortho*-Difluorbenzol (*o*-DFB) in guten Ausbeuten erhalten (*Schema 18*). Durch den Einsatz der <sup>13</sup>C-markierten Vorläuferverbindung *trans*-[Ir(Cl)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] konnte die zu *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4) isotopologe Verbindung *trans*-[Ir(F)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4-<sup>13</sup>C) ebenfalls dargestellt werden. Die Wahl des Lösungsmittels ist in der Darstellung von 4 - 7 entscheidend, da beispielsweise der Einsatz von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu Produktgemischen führt. Im Falle der Iridiumkomplexe hat die Reaktionszeit keine Auswirkung auf die Selektivität der Reaktion.



Schema 18. Umsetzung von *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et, *i*Pr, Cy, *t*Bu) mit TMAF zu *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (4), *i*Pr (5), Cy (6), *t*Bu (7)].

Die Komplexe 4 - 7 wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie, sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert und deren Reinheit durch Elementaranalysen bestätigt. Bis auf *trans*-[Ir(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6) sind alle Verbindungen gut in *n*-Hexan, *o*-DFB, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Benzol, THF und Toluol löslich. Die LIFDI-TOF-Massenspektren von 4 - 7 zeigen jeweils einen Peak, welcher dem entsprechenden Molekülion [M<sup>+</sup>] zugeordnet werden kann.

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Die NMR-Spektren werden stellvertretend für *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) diskutiert. Eine Übersicht der NMR-spektroskopischen Daten für *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (**4**), *i*Pr (**5**), Cy (**6**), *t*Bu (**7**)] sind in *Tabelle 3* zu finden. Spektroskopisch sichtbare Trends, auch im Vergleich mit den zuvor beschriebenen Rhodium-Verbindungen, werden in *Abschnitt 3.4* diskutiert.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **4** zeigt ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 25.9$  ppm, welches aus der Kopplung der Phosphoratome der Phosphanliganden mit dem iridiumgebundenen Fluoratom resultiert. Die <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub>-Kopplungskonstante liegt mit 33 Hz im typischen Bereich für die Kopplung *cis*-ständiger Liganden an Iridium-Zentren.<sup>[17c,63c,71a,71e,83]</sup> Für die zu **4** isotopologe Verbindung *trans*-[Ir(F)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**-<sup>13</sup>C) wird im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum im Vergleich zu dem Spektrum von **4** eine zusätzliche Dublett-Kopplung von 10 Hz beobachtet. Aus dem Betrag der Kopplung kann die *cis*-ständige Anordnung des <sup>13</sup>C-markierten Kohlenstoffatoms der Carbonyleinheit zu den beiden Phosphoratomen der PEt<sub>3</sub>-Liganden gefolgert werden.<sup>[71]</sup>

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **4** wird ein Triplet bei  $\delta = -264.8$  ppm in einem für Iridium(I)-gebundene Fluoratome typischen Verschiebungsbereich detektiert.<sup>[63c,67c,68,84]</sup> Die Aufspaltung lässt die Kopplung des Fluorkerns zu den beiden *cis*-ständigen Phosphoratomen der Phosphanliganden erkennen (<sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 33 Hz).<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Die zu **4** isotopologe Verbindung **4**-<sup>13</sup>C zeigt ein Dublett von Triplets im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum und damit die erwartete zusätzliche <sup>2</sup>J<sub>F,C</sub>-Aufspaltung (84 Hz) durch die Kopplung des Fluoridoliganden zum *trans*-ständigen Kohlenstoffatom der Carbonyleinheit.<sup>[63d,67o,71a,71e,72]</sup>

Tabelle 3. Übersicht der NMR- und IR-spektroskopische Daten für *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (**4**), *i*Pr (**5**), Cy (**6**), *t*Bu (**7**)]. ( $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>,  $\delta$  in ppm, *J* in Hz; NMR-Daten in Benzol-d<sub>6</sub>, IR-Daten im Festkörper)

<i>trans</i> -[Ir(F)(CO)(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	$\delta(^{19}\text{F})$	<sup>2</sup> J <sub>P,F</sub>	$\delta(^{31}\text{P}\{^1\text{H}\})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{Ir}-\text{F})$
R = Et ( <b>4</b> )	-264.8	33	25.9	1925	490
<i>i</i> Pr ( <b>5</b> )	-256.0	26	49.4	1916	487
Cy ( <b>6</b> )	-255.0	26	39.3	1924	490
<i>t</i> Bu ( <b>7</b> )	-243.3	24	71.5	1910	492

Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **4**-<sup>13</sup>C weist, neben den Resonanzen für die Kohlenstoffsignale der Ethyleinheiten der Phosphanliganden bei  $\delta = 16.6$  und

8.4 ppm, ein weiteres Signal bei  $\delta = 174.4$  ppm auf.<sup>[85]</sup> Dieses Dublett von Triplets kann dem  $^{13}\text{C}$ -markierten Kohlenstoffatom des Carbonylliganden zugeordnet werden und resultiert aus der Kopplung des Kohlenstoffkerns zu einem *trans*-ständigen Fluoridoliganden ( $^2J_{\text{F,C}} = 84$  Hz) und zu zwei *cis*-ständigen äquivalenten Phosphorzentren ( $^2J_{\text{P,C}} = 10$  Hz).<sup>[71b,71c,86]</sup>

Das IR-Spektrum von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) zeigt eine intensive Absorptionsbande für die CO-Streckschwingung, welche mit  $\tilde{\nu} = 1925$  cm<sup>-1</sup> im erwarteten Bereich für Iridium(I)-gebundene Carbonyleinheiten liegt.<sup>[87]</sup> Die Carbonylstreckschwingung der zu **4** isotopologen Verbindung *trans*-[Ir(F)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**-<sup>13</sup>C) ist um 47 cm<sup>-1</sup> rotverschoben und liegt bei  $\tilde{\nu} = 1878$  cm<sup>-1</sup>. Durch eine Frequenzanalyse der im Folgenden beschriebenen Minimumstrukturen aus DFT-Berechnungen konnten die Banden bei  $\tilde{\nu} = 630$  und 490 cm<sup>-1</sup> der Ir-C≡O-Deformations- bzw. Ir-F-Streckschwingung von **4** zugeordnet werden. Die Bande der Ir-C≡O-Deformationsschwingung überlappt dabei mit Gerüstschwingungen der Phosphanliganden.<sup>[88]</sup> Die Wellenzahl der Iridium-Fluor-Absorptionsbande ist vergleichbar mit der Wellenzahl literaturbekannter Verbindungen und wird ebenfalls in dem IR-Spektrum der zu **4** isotopologen Verbindung **4**-<sup>13</sup>C detektiert (Abbildung 10).<sup>[63a,68a,89]</sup> Aufgrund des Isotopeneffekts ist die Bande der Ir-C≡O-Deformationsschwingung für **4**-<sup>13</sup>C im Verhältnis zu **4** rotverschoben ( $\tilde{\nu} = 606$  cm<sup>-1</sup>;  $\Delta\tilde{\nu} = 24$  cm<sup>-1</sup>, Abbildung 10).

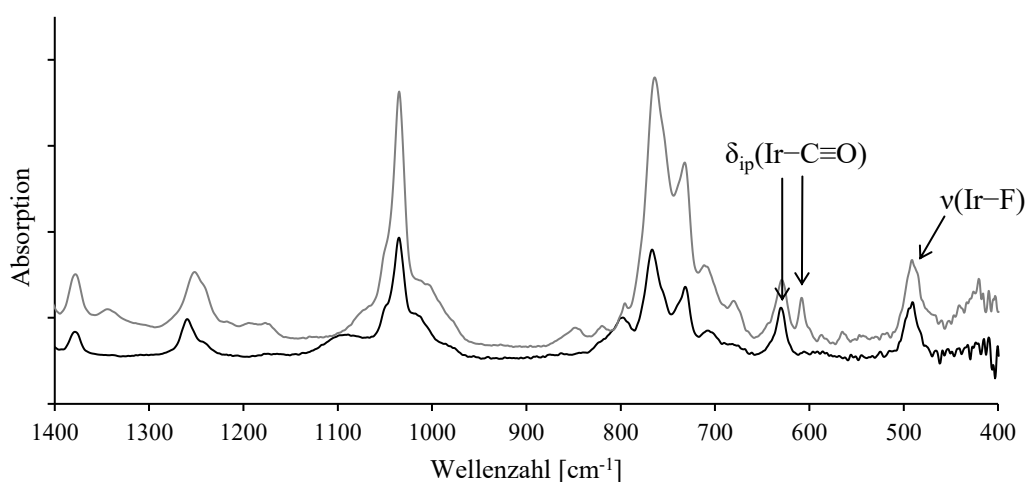


Abbildung 10. Ausschnitt aus den IR-Spektren von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**, schwarz) und *trans*-[Ir(F)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**\*, grau).

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Um zum einen Absorptionsbanden in den experimentellen IR-Spektren zuordnen zu können, aber auch um sterische Einflüsse der Phosphanliganden hinsichtlich Reaktivitätsstudien berücksichtigen zu können, wurden DFT-Berechnungen<sup>x</sup> zu *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) und *trans*-[Ir(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**) durchgeführt. Die *Abbildung 11* zeigt die geometrioptimierten Strukturen von **4** und **5** in der Gasphase. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 4* aufgelistet.

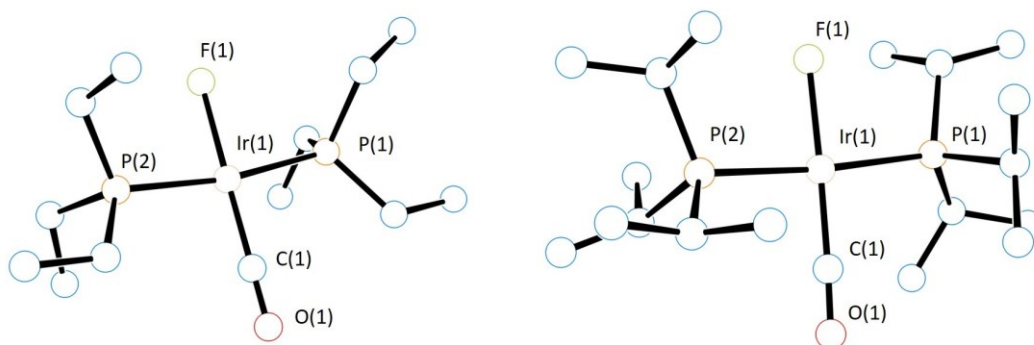


Abbildung 11. DFT-optimierte Struktur von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**, links) und *trans*-[Ir(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**, rechts). Funktional: B3LYP. Basissätze: cc-pVTZ für Ir, P, F, C, O und H. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 4. Ausgewählte berechnete Bindungslängen und -winkel in der DFT-optimierten Struktur von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) und *trans*-[Ir(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**).

<i>trans</i> -[Ir(F)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> )			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)–F(1)	2.0176	P(1)–Ir(1)–P(2)	170.82
Ir(1)–C(1)	1.8039	P(1)–Ir(1)–F(1)	86.98
Ir(1)–P(1)	2.3255	P(2)–Ir(1)–C(1)	95.35
Ir(1)–P(2)	2.3305	F(1)–Ir(1)–C(1)	179.10
O(1)–C(1)	1.1638	Ir(1)–C(1)–O(1)	179.58

<i>trans</i> -[Ir(F)(CO)(PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> )			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)–F(1)	2.0104	P(1)–Ir(1)–P(2)	174.87
Ir(1)–C(1)	1.8014	P(1)–Ir(1)–F(1)	88.08
Ir(1)–P(1)	2.3568	P(2)–Ir(1)–C(1)	95.33
Ir(1)–P(2)	2.3502	F(1)–Ir(1)–C(1)	177.68
O(1)–C(1)	1.1653	Ir(1)–C(1)–O(1)	177.20

<sup>x</sup> Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Mike Ahrens durchgeführt. Für Details siehe *Abschnitt 7.1*.

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Die berechneten Strukturen von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) und *trans*-[Ir(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**) sind hinsichtlich Bindungslängen und -winkel im Einklang mit ähnlichen, bereits bekannten Verbindungen, aber auch mit den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Molekülstrukturen im Einkristall.<sup>[63c,67c,68a,68b,68d,90]</sup> Zusätzlich ist der Unterschied zwischen den beiden berechneten Strukturen äußerst gering.

Für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Cy (**6**), *t*Bu (**7**)] konnten durch Verdampfen einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan erhalten werden. Der Komplex **6** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  und enthält nur ein halbes Molekül in der asymmetrischen Einheit, da eine Fehlordnung der Carbonyl- und Fluoridoliganden vorliegt. Die Molekülstruktur von **6** im Festkörper ist in *Abbildung 12* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 5* aufgelistet.

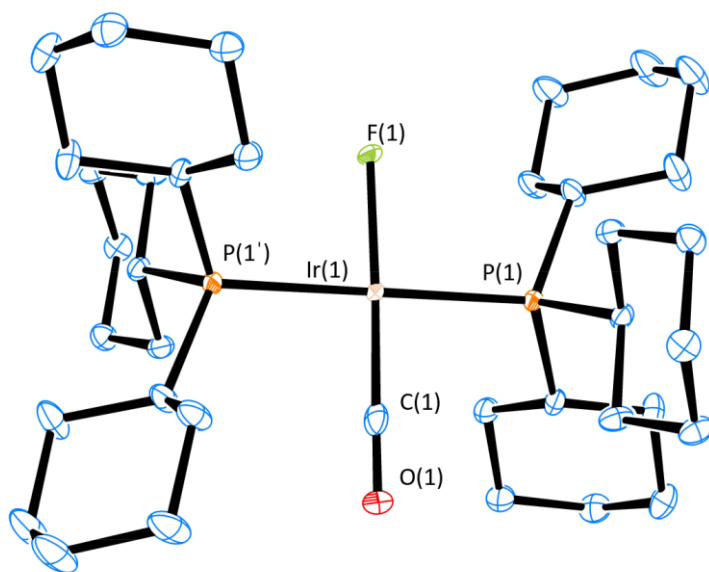


Abbildung 12. ORTEP Diagramm der Molekülstruktur des Komplexes *trans*-[Ir(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes *trans*-[Ir(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)–F(1)	1.965(5)	F(1)–Ir(1)–P(1)	88.37(2)
Ir(1)–C(1)	1.838(11)	F(1)–Ir(1)–C(1)	178.33(5)
Ir(1)–P(1)	2.3266(4)	Ir(1)–C(1)–O(1)	178.99(11)
O(1)–C(1)	1.156(11)		

Das Iridium-Zentralmetall von *trans*-[Ir(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**) befindet sich in einer nahezu idealen quadratisch-planaren Koordination ( $\tau_4' = 0.03$ ). Die geringe Abweichung vom idealen Koordinationspolyeder lässt sich in den F–Ir–P- (88.37(2) Å) und F–Ir–C-Winkeln (178.33(5) Å) beobachten. Der Abstand zwischen dem Iridium- und Phosphoratom ist mit 2.3266(4) Å im Bereich literaturbekannter Iridium(I)-PCy<sub>3</sub>-Komplexe und leicht verkürzt im Vergleich zu *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>[90a,91]</sup> Wie auch bei den zuvor beschriebenen Rhodium-Verbindungen, ist in der Distanz zwischen dem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom der Carbonyleinheit kein signifikanter Unterschied zu anderen Vaska-ähnlichen-Komplexen zu finden.<sup>[63c,75c,80,90a,91a,91b]</sup> Die Länge der Ir–C-Bindung ist vergleichbar mit der von *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>[90a,91]</sup> Der Abstand zwischen Iridium- und Fluoratom ist vergleichbar mit den bekannten Beispielen für Iridium-Fluorido-Komplexe in der Oxidationsstufe +I.<sup>[63c,67c,68a,68b,68d]</sup>

Der Komplex *trans*-[Ir(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**7**) kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit befinden sich drei Moleküle, wobei eines eine Fehlordnung bezüglich der Position des Fluor-, Iridium- und Kohlenstoffatoms aufweist. Da alle drei Moleküle ähnliche Bindungslängen und -winkel aufweisen, wird exemplarisch nur eines diskutiert. Die Struktur eines der Moleküle aus der asymmetrischen Einheit von *trans*-[Ir(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**7**) im Festkörper ist in *Abbildung 13* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 6* aufgelistet.

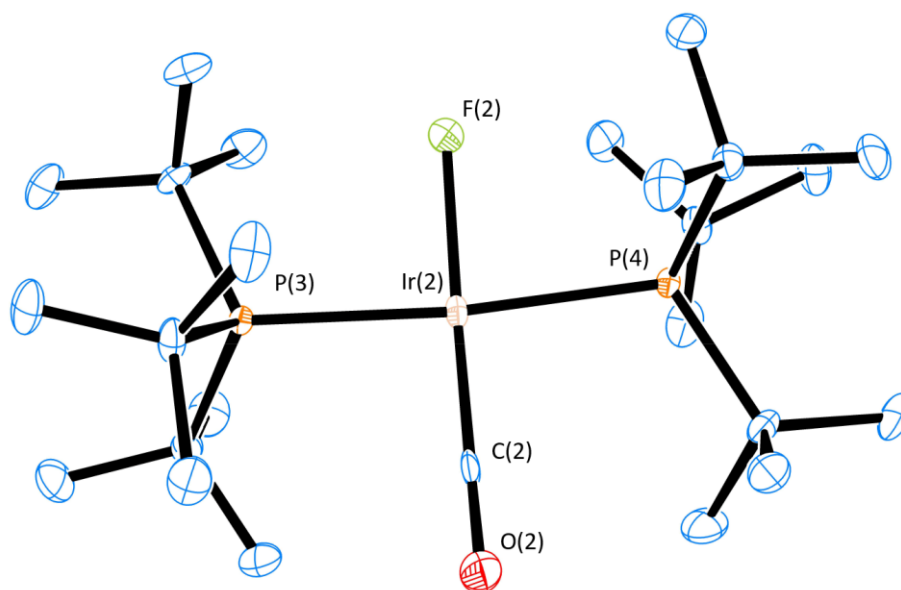


Abbildung 13. ORTEP Diagramm der Molekülstruktur des Komplexes *trans*-[Ir(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**7**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

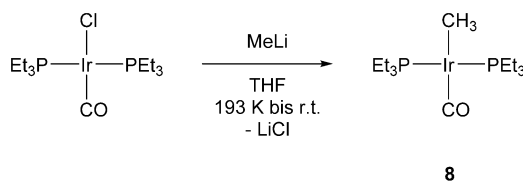
Tabelle 6. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes *trans*-[Ir(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**7**).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(2)–F(2)	1.9846(19)	P(3)–Ir(2)–P(4)	172.98(3)
Ir(2)–C(2)	1.800(3)	P(4)–Ir(2)–F(2)	85.17(6)
Ir(2)–P(3)	2.3810(9)	P(4)–Ir(2)–C(2)	93.96(10)
Ir(2)–P(4)	2.3901(8)	F(2)–Ir(2)–C(2)	169.88(13)
O(2)–C(2)	1.174(4)	Ir(2)–C(2)–O(2)	176.4(3)

Die Anordnung der vier Liganden um das Iridiumzentrum von **7** weicht leicht von einer quadratisch-planaren Geometrie ab ( $\tau_4' = 0.11$ ) und wird durch den P–Ir–P- ( $172.98(3)^\circ$ ), den P–Ir–F- ( $85.17(6)^\circ$ ) und den P–Ir–C-Bindungswinkel ( $93.96(10)^\circ$ ) deutlich. Ein signifikanter Unterschied ist zudem im Winkel zwischen dem Fluor-, dem Iridium- und dem Kohlenstoffatom ( $169.88(13)^\circ$ ) zu sehen. Eine starke Abweichungen von der linearen Anordnung der F-, Ir- und C-Atome wurde auch entlang der Cl–Rh–C-Achse in der Struktur von *trans*-[Rh(Cl)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] beobachtet und mit dem sterischen Anspruch der PtBu<sub>3</sub>-Liganden begründet.<sup>[70,92]</sup> Der Abstand des Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms der Carbonyleinheit liegt mit  $1.174(4)$  Å im Bereich literaturbekannter Iridium-Verbindungen.<sup>[63c,71c,90a,91a,91b]</sup>

### 3.2 Darstellung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**)

Wie in *Abschnitt 2.3* erwähnt, wurden bislang lediglich Halogenido- oder Pseudohalogenido-Liganden in der Reaktion von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridium-Komplexen mit Schwefelfluoriden eingesetzt.<sup>[17a-d]</sup> Die Einführung von anionischen Alkyl-Liganden könnte im Gegensatz dazu die Elektronendichte am Metallzentrum erhöhen und so Kupplungsreaktionen ermöglichen. Dabei ist der größte Unterschied zu Halogenido-Liganden, dass die elektronischen Eigenschaften von Alkyl-Liganden einzig auf deren  $\sigma$ -Donorfähigkeit beschränkt ist und der sterische Anspruch einfach anhand der Reste variiert werden kann.<sup>[93]</sup> Des Weiteren ist eine Vielzahl an Alkylierungsreagenzien bekannt und kommerziell verfügbar. In Anlehnung an literaturbekannte Synthesen<sup>[94]</sup> wurde *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) aus der Umsetzung von *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit Methyllithium mit einer Ausbeute von 81% erhalten (*Schema 19*).



Schema 19. Darstellung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) durch die Umsetzung von *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit Methyllithium.

Der Methylkomplex **8** wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie, sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie charakterisiert. Die Reinheit der Verbindung wurde durch eine Elementaranalyse bestätigt.

Im LIFDI-TOF-Massenspektrum von **8** wird ein Peak bei  $m/z = 471.9$  (ber.:  $m/z = 472.2$ ) gefunden, welcher dem Molekülion  $[\text{M}^+]$  von **8** entspricht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden für **8** drei Resonanzsignale bei  $\delta = 1.78$ , 1.05 und 0.32 ppm in einem Integralverhältnis von 2:3:1 detektiert, wobei die beiden stärker entschirmten den Protonensignale der Ethylsubstitutionen der Phosphanliganden zuzuordnen sind. Das Triplet bei einer Verschiebung von  $\delta = 0.32$  ppm wird durch die Protonen des iridiumgebundenen Methyl-Liganden und deren Kopplung zu den beiden Phosphoratomen der äquivalenten Phosphanliganden hervorgerufen.<sup>[90b,95]</sup> Die <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>-Kopplungskonstante von 8.7 Hz liegt dabei im Bereich literaturbekannter



### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

---

Verbindungen. <sup>[90b,95]</sup>	Das	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum	von
<i>trans</i> -[Ir(CH <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> )	zeigt	ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 17.1$ ppm.	

Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **8** werden vier Signale bei einer Verschiebung von  $\delta = 187.0$ , 18.1, 9.1 und 0.8 ppm detektiert. Das virtuelle Triplett bei  $\delta = 18.1$  ppm und das Singulett bei  $\delta = 9.1$  ppm entsprechen dabei den Kohlenstoffatomen der Ethylreste der Phosphanliganden.<sup>[85]</sup> Das am weitesten zu hohem Feld verschobene Resonanzsignal ist dem Kohlenstoffatom der metallgebundenen Methyleinheit zuzuordnen und spaltet, hervorgerufen durch die Kopplung zu den beiden *cis*-ständigen, äquivalenten Phosphoratomen der Phosphanliganden, zu einem Triplett auf ( $^2J_{\text{C,P}} = 11$  Hz).<sup>[71,96]</sup> Das Kohlenstoffatom des Carbonylliganden erzeugt ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 187.0$  ppm, wobei die Kopplung zu den beiden *cis*-ständigen Phosphoratomen der Phosphanliganden 10 Hz beträgt.<sup>[71,96]</sup> Die Zuordnung der Resonanzen konnte durch  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC- und  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektren gestützt werden. Das  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR-Spektrum lässt dabei auch eine Korrelation des Signals des Carbonylkohlenstoffatoms mit den Protonen der Methyleinheit erkennen. Das IR-Spektrum von **8** zeigt eine intensive Absorptionsbande für die CO-Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1912$  cm<sup>-1</sup>. Im Vergleich zu *trans*-[Ir(X)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = F (**4**), Cl, Br) ist die CO-Bande somit deutlich rotverschoben.<sup>[87]</sup> In *ab initio* Rechnungen zu *trans*-[Ir(X)(CO)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = F, Cl, Br, I, CN, H, CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, OH, SH) wurde dieses Phänomen bereits beschrieben und auf die Eigenschaft der CH<sub>3</sub>-Einheit als starker Feldligand zurückgeführt.<sup>[93]</sup>

#### 3.3 Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexen mit alternativen neutralen $\pi$ -Akzeptor-Liganden

Die Option, Carbonylliganden in Metallcarbonylen durch isoelektronische Einheiten zu ersetzen wurde schon früh erkannt.<sup>[97]</sup> Ein entscheidender Punkt dabei ist, dass die  $\pi$ -Akzeptor- und  $\sigma$ -Donorfähigkeit variiert, und so die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums eingestellt werden können.<sup>[98]</sup> Als Alternativen werden, neben schweren Homologen des Kohlenstoffmonooxids ( $C\equiv E$ ;  $E = S, Se, Te$ ), hauptsächlich Isonitrile ( $C\equiv N-R$ ;  $R = \text{Alky, Aryl, etc.}$ ) eingesetzt.<sup>[98]</sup>

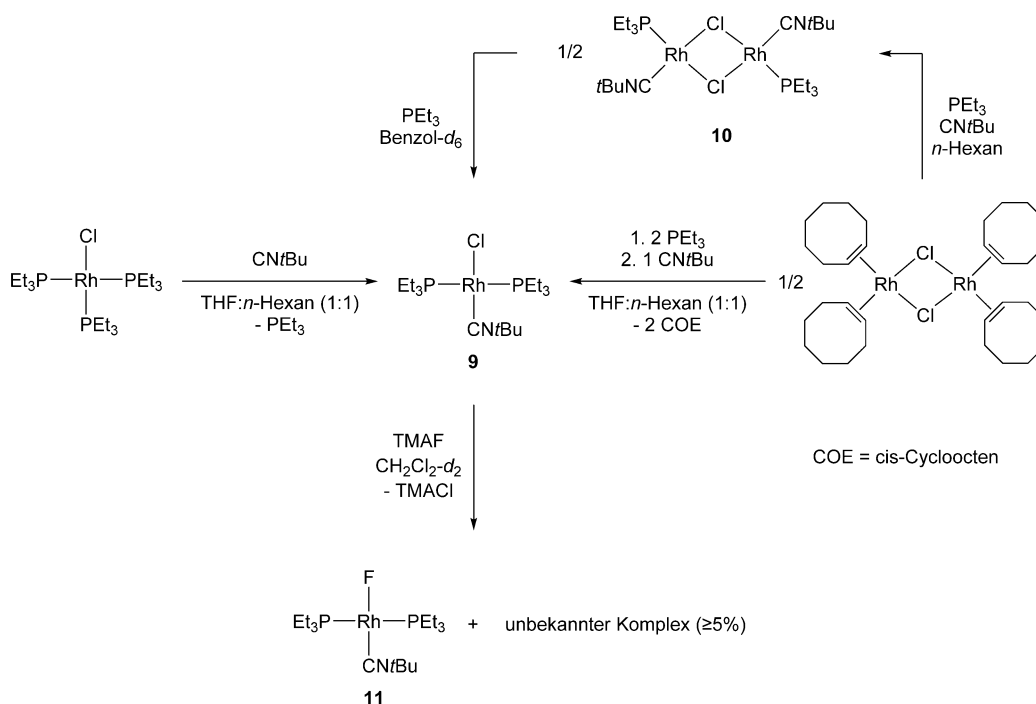
##### 3.3.1 Darstellung von *trans*-[Rh(X)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = Cl (9), F (11)]

Im Vergleich zu CO-Liganden besitzen Isonitrile stärkere  $\sigma$ -Donor-, aber schlechtere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeiten.<sup>[99]</sup> Isonitrilliganden zeigen typischerweise eine lineare Koordination des Metalls und somit die Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom.<sup>[98]</sup> Eine ausgeprägte  $\pi$ -Rückbindung zwischen Metall und Isonitrilligand führt zu einer gewinkelten Anordnung der CNR-Einheit und geht mit einer stärkeren Lokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom einher, wobei letztendlich der Doppelbindungscharakter der CN-Bindung zunimmt.<sup>[98]</sup> Im Gegensatz zum Kohlenstoffmonoxid hat das freie Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms in Isonitrilen einen ausgeprägten antibindenden Charakter bezüglich der CN-Bindung.<sup>[100]</sup> Wird die Elektronendichte am Kohlenstoffatom nun durch  $\sigma$ -Koordination an ein Metallzentrum reduziert, wird die  $C\equiv N$ -Bindung dementsprechend stärker.<sup>[100]</sup> Somit haben  $\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindung einen gegenläufigen Einfluss auf die Bindungssituation innerhalb des Isonitrilliganden.<sup>[100]</sup> Die generelle Verfügbarkeit von Isonitrilen ermöglicht einen einfachen Zugang zu Übergangsmetall-Isonitril-Komplexen durch Substitutionsreaktionen.<sup>[98]</sup> Nach der erfolgreichen Darstellung der Vaska-ähnlichen Komplexe können bekannte Strategien zum Austausch des anionischen Liganden möglicherweise übernommen und so entsprechende Fluorido-Derivate

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

generiert werden. Bislang ist mit  $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{F})(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$  nur eine fluoriierte Verbindung mit diesem Strukturmotiv bekannt.<sup>[63d]</sup>

In Anlehnung an die Synthese des analogen Carbonyl-Rhodium-Komplexes  $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ , konnte  $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]$  (**9**), ausgehend von  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2\}_2]$  oder  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_3]$ , in einem THF:*n*-Hexan-Gemisch mit einer Ausbeute von 66% erhalten werden (Schema 20).<sup>[101]</sup> Es ist anzumerken, dass die Umsetzung von  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2\}_2]$  mit Triethylphosphan und *tert*-Butylisocyanid in *n*-Hexan ein Produktgemisch aus  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2\}_2]$  (**10**), **9** und weiteren unbekannten Komplexen liefert. Durch die Umsetzung von **9** mit Tetramethylammoniumfluorid konnte  $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{F})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]$  (**11**) generiert werden, wobei in jeder der Umsetzungen eine signifikante Menge ( $\geq 5\%$ ) eines weiteren, unbekannten Komplexes detektiert wurde.

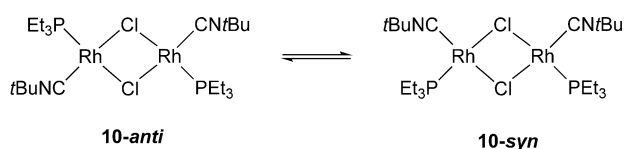


Schema 20. Darstellung von  $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]$  (**9**) mit anschließender Umsetzung zu  $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{F})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]$  (**11**).

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

---

Der binukleare Rhodiumkomplex  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)\}_2]$  (**10**) wurde mittels NMR-Spektroskopie sowie Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. In Lösung liegen *syn*- und *anti*-Isomer (*Schema 21*) von **10** vor, weshalb das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei einer Verschiebung von  $\delta = 44.5$  und  $43.3$  ppm zeigt. Die beiden  $^1J_{\text{Rh,P}}$ -Kopplungskonstanten von 187 Hz und 184 Hz sind typischerweise deutlich größer als die strukturell verwandter, mononuklearer Komplexe und bestätigt somit die binuklearen Strukturen.<sup>[70,102]</sup> Die Ausbildung zweier Isomere in Lösung ist bereits in der Literatur, beispielsweise für  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\}_2]$ , beschrieben.<sup>[103]</sup> Über die Dissoziation der binuklearen Struktur in zwei T-förmige  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)]$ -Fragmente kann durch eine Isomerisierung gefolgt von einer Rekombination der Fragmente das jeweils andere Isomer gebildet werden (*Schema 21*). Durch die Zugabe von  $\text{PEt}_3$  kann **10** in *trans*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]$  (**9**) überführt werden.



Schema 21. Isomerisierung von  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)\}_2]$  (**10**) in Lösung.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **10** konnten direkt aus der Reaktionslösung von  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2\}_2]$  mit  $\text{PEt}_3$  und  $\text{CN}t\text{Bu}$  in *n*-Hexan erhalten werden. Der chloridoverbrückte Komplex **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  in Form orangefarbener Blöcke. Die Molekülstruktur von **10** im Festkörper ist in *Abbildung 14* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 7* angegeben.

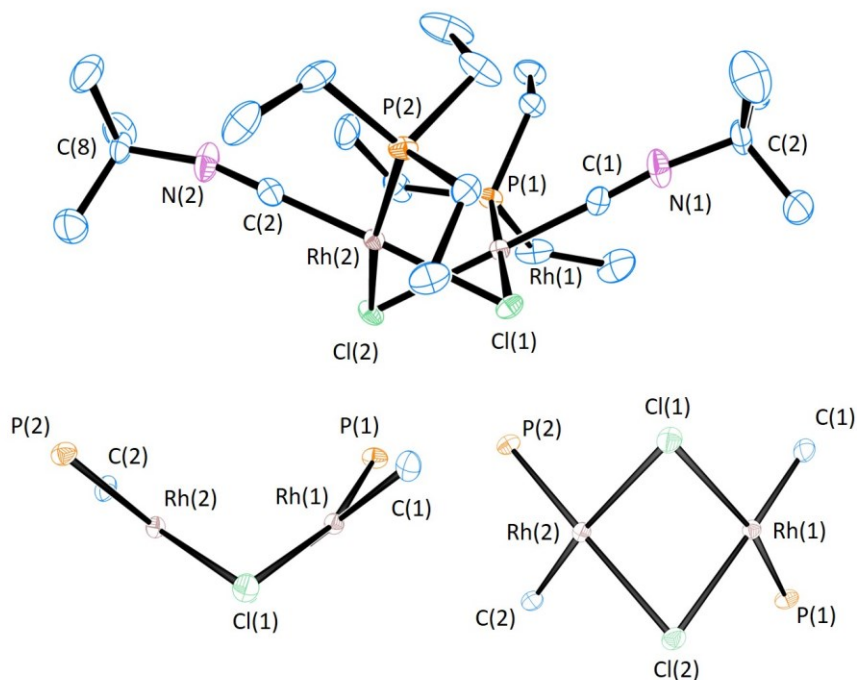


Abbildung 14. ORTEP Diagramme der Molekülstruktur des Komplexes  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)\}_2]$  (**10**) im Festkörper in der Totalen (oben), mit Fokus auf die Schnittkante der beiden Koordinationsebenen (unten links) und mit Blick auf die Ebene aufgespannt aus P(1), C(1), P(2), C(2) (unten rechts). Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. In den beiden Strukturen im unteren Teil der Abbildung sind die Alkylreste der Liganden nicht enthalten.

Die Struktur von  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)\}_2]$  (**10**) im Festkörper zeigt eine stark gewinkelte Anordnung des  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ -Fragments. Der Faltwinkel  $\gamma$  zwischen den Koordinationsebenen der Zentralmetalle, aufgespannt durch die Atome C(1), P(1), Cl(1), Cl(2) und C(2), P(2), Cl(1), Cl(2), beträgt  $102.07^\circ$ . Damit ist die beobachtete Faltung etwa  $10^\circ$  stärker (Faltwinkel  $\gamma$  für **10** kleiner) als in allen bislang bekannten Beispielen für  $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ -Einheit.<sup>[104]</sup> Zusätzlich ist der Abstand zwischen den beiden Rhodiumatomen mit  $2.9389(3) \text{ \AA}$  deutlich kürzer als in strukturell ähnlichen chloridoverbrückten Rh(I)-Komplexen,<sup>[104a,104h,105]</sup> wobei vergleichbare Werte für  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{PF}_3)_2\}_2]$  und  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(i\text{Pr}_2\text{POXy})\}_2]$  ( $\text{Xy} = \text{Xylyl}$ ) gefunden wurden.<sup>[104c,104d]</sup> Die Faltung wird auf eine Interaktion der beiden  $d_{z^2}$ -Orbitale der Metallzentren zurückgeführt und ist für binukleare  $d^8$ -Systeme gut untersucht, jedoch werden gewinkelte Geometrien eher für Liganden ohne sterische Hinderung, wie etwa  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  oder  $\text{CO}$ , vorhergesagt.<sup>[104a]</sup>

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Im Gegensatz zu  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{L})_2\}_2]$  ( $\text{L} = \text{PF}_3, \text{CO}$ ) werden in der Festkörperstruktur von  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)\}_2]$  (**10**) keine intermolekularen Metall...Metall-Wechselwirkungen beobachtet, da der kürzeste Abstand der Rhodiumatome zweier unabhängiger Moleküle 7.2042(8) Å beträgt.<sup>[104b,104c,104i]</sup> Beide Rhodiumzentren befinden sich in einer nahezu idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie ( $\text{Rh}(1): \tau_4' = 0.05$ ,  $\text{Rh}(2): \tau_4' = 0.09$ ). Für die Abstände der Rhodium- und Chloratome werden jeweils zwei verschiedene Werte gefunden, wobei die geringeren Abstände (2.4095(6) Å und 2.4205(6) Å) im Erwartungsbereich für verbrückende Chloridoliganden an Rhodium(I)-Zentren liegen.<sup>[104d,104h]</sup> Die beiden Rh–Cl-Bindungen in *trans*-Anordnung zu den Phosphanliganden sind mit 2.4571(6) Å und 2.4468(6) Å aufgeweitet und verdeutlichen somit den unterschiedlichen *trans*-Einfluss von Phosphan- bzw. Isonitrilliganden. Sowohl die Länge der Rh–P-, als auch der Rh–C-Bindungen liegen im Bereich literaturbekannter Verbindungen.<sup>[73b,104d,106]</sup> Innerhalb der Isonitrileinheiten treten ebenfalls erwartbare Bindungslängen und -winkel auf, jedoch weicht einer der C(2)–N(2)–C(8)-Winkel mit 164.8(3)° deutlich von einem linearen Verhalten ab.<sup>[73b,104d,106d-f]</sup>

Tabelle 7. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)\}_2]$  (**10**).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–Rh(2)	2.9389(3)	C(1)–Rh(1)–P(1)	88.81(7)
Rh(1)–C(1)	1.856(2)	C(1)–Rh(1)–Cl(2)	173.45(7)
Rh(1)–P(1)	2.2101(6)	P(1)–Rh(1)–Cl(2)	97.09(2)
Rh(1)–Cl(1)	2.4468(6)	C(1)–Rh(1)–Cl(1)	90.38(7)
Rh(1)–Cl(2)	2.4205(6)	P(1)–Rh(1)–Cl(1)	177.19(2)
N(1)–C(1)	1.162(3)	Cl(2)–Rh(1)–Cl(1)	83.584(19)
N(1)–C(3)	1.453(3)	C(1)–Rh(1)–Rh(2)	120.45(7)
Rh(2)–C(2)	1.856(2)	P(1)–Rh(1)–Rh(2)	126.217(17)
Rh(2)–P(2)	2.2014(6)	Cl(2)–Rh(1)–Rh(2)	53.521(14)
Rh(2)–Cl(1)	2.4095(6)	Cl(1)–Rh(1)–Rh(2)	52.183(13)
Rh(2)–Cl(2)	2.4571(6)	C(2)–Rh(2)–P(2)	91.36(7)
N(1)–C(1)	1.164(3)	C(2)–Rh(2)–Cl(1)	177.33(7)
N(1)–C(3)	1.446(3)	P(2)–Rh(2)–Cl(1)	91.28(2)
		C(2)–Rh(2)–Cl(2)	93.75(7)
		P(2)–Rh(2)–Cl(2)	165.37(2)
		Cl(1)–Rh(2)–Cl(2)	83.59(2)
		C(1)–N(1)–C(3)	172.4(3)
		C(2)–N(2)–C(8)	164.8(3)

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

---

Die Charakterisierung des mononuklearen Komplexes *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**) erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie, sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie und einer Röntgenkristallstrukturanalyse. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum von **9** zeigt einen Peak für das Molekülion [M<sup>+</sup>] bei  $m/z = 457.1$  (ber.:  $m/z = 457.1$ ), sowie einen Peak bei  $m/z = 796.1$  (ber.:  $m/z = 796.1$ ) für [M<sub>2</sub>-PEt<sub>3</sub><sup>+</sup>] von **9**.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **9** wird ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 22.8$  ppm detektiert. Die Aufspaltung von 126 Hz resultiert aus der direkten Kopplung der beiden äquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden mit dem Rhodiumkern und liegt im Bereich verwandter Systeme.<sup>[107]</sup> Im Vergleich zum analogen Carbonylkomplex *trans*-[Rh(Cl)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sind die Phosphorkerne stärker mit dem Rhodiumatom gekoppelt und gleichzeitig weniger abgeschirmt ( $\Delta\delta = 1.2$  ppm,  $\Delta^1J_{\text{Rh,P}} = 9$  Hz). Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR-Spektrum von **9** zeigt eine Korrelation des Dubletts in der <sup>31</sup>P-Domäne zu einem Resonanzsignal in der <sup>103</sup>Rh-Domäne bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -8697$  ppm. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird, neben den Resonanzen der Ethylreste der Phosphanliganden ( $\delta = 1.83$  und  $1.16$  ppm), ein weiteres Singulett bei  $\delta = 1.03$  ppm für die Protonen des *tert*-Butylrests des Isonitril-Liganden detektiert.<sup>[108]</sup>

Das IR-Spektrum von **9** zeigt eine Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 2100$  cm<sup>-1</sup>, welche der C≡N-Streckschwingung zugeordnet werden kann und im Erwartungsbereich Rhodium(I)-gebundener Isonitrilliganden liegt.<sup>[107a,107b,107d-f]</sup> Die Koordination des CN*t*Bu-Moleküls an das Rhodium-Zentrum resultiert somit in einer Schwächung der C≡N-Bindung (unkomplexiertes CN*t*Bu:  $\tilde{\nu} = 2150$  cm<sup>-1</sup>).<sup>[109]</sup>

Aus einer konzentrierten Lösung von **9** in *n*-Hexan konnten bei 279 K für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Der Komplex **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*. Die Molekülstruktur von **9** im Festkörper ist in der *Abbildung 15* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 8* zusammengefasst. Das Rhodiumzentrum befindet sich in einer nahezu idealen quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie ( $\tau_4' = 0.06$ ). Die Abweichung von der idealen Anordnung wird einzig im P–Rh–P-Winkel ersichtlich (170.214(17)°). Im Vergleich zu

---

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

$[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)\}_2]$  (**10**) zeigt die Struktur von  $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]$  (**9**) sowohl einen kürzeren Abstand zwischen Rhodium- und Chloratom, als auch längere Rh–P-Bindungen und demonstriert nochmals die Auswirkungen des *trans*-Einflusses. Auffällig in der Struktur von **9** ist die stark gewinkelte  $\text{C}\equiv\text{N-CMe}_3$ -Einheit, welche mit  $161.49(17)^\circ$  um etwa  $10^\circ$  von den Werten bekannter Rhodium(I)- $\text{CN}t\text{Bu}$ -Verbindungen abweicht und somit für eine starke  $\pi$ -Rückbindung spricht.<sup>[73b,104d,106d-f]</sup> Die ausgeprägte  $\pi$ -Rückbindung zwischen dem Rhodiumzentrum und dem  $\text{CN}t\text{Bu}$ -Liganden in **9** äußert sich ebenfalls in den Rh–C- und  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Abständen, welche etwas kürzer bzw. länger sind als in den bekannten Beispielen.<sup>[73b,104d,106d-f]</sup>

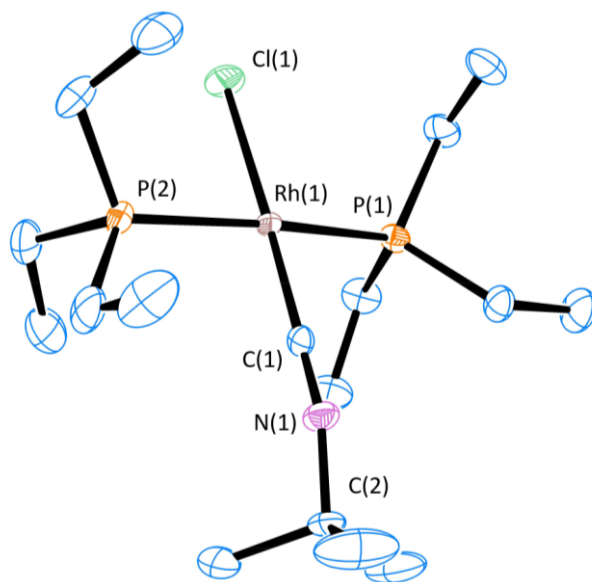


Abbildung 15. ORTEP Diagramm der Molekülstruktur des Komplexes  $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]$  (**9**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes  $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CN}t\text{Bu})(\text{PEt}_3)_2]$  (**9**).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–C(1)	1.8516(17)	C(1)–Rh(1)–P(1)	91.08(5)
Rh(1)–P(1)	2.2913(5)	C(1)–Rh(1)–P(2)	91.09(5)
Rh(1)–P(2)	2.2938(4)	P(1)–Rh(1)–P(2)	170.214(17)
Rh(1)–Cl(1)	2.3769(5)	C(1)–Rh(1)–Cl(1)	177.94(5)
N(1)–C(1)	1.175(2)	C(1)–N(1)–C(2)	161.49(17)
N(1)–C(2)	1.453(2)		



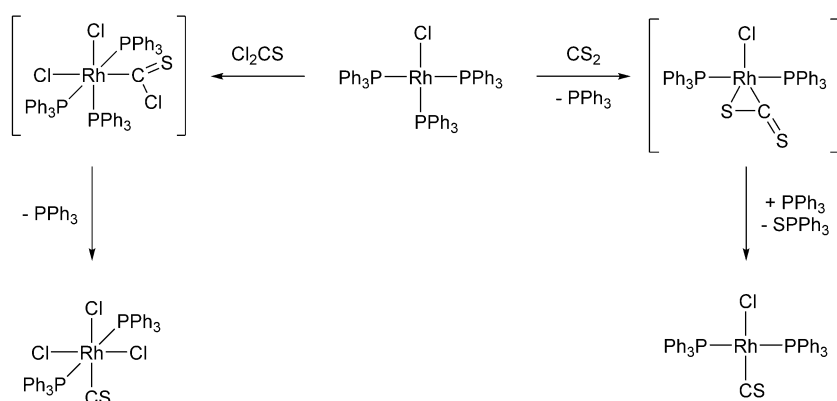
Die Charakterisierung des Fluorido-Komplex *trans*-[Rh(F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**) erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum von **11** zeigt einen Peak bei  $m/z = 441.3$  (ber.:  $m/z = 441.2$ ), welcher dem Molekölion [M<sup>+</sup>] von **11**, und einen Peak bei  $m/z = 764.5$  (ber.:  $m/z = 764.5$ ), welcher [M<sub>2</sub>-PEt<sub>3</sub><sup>+</sup>] zugeordnet werden kann.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird für **11** ein Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von  $\delta = 23.8$  ppm detektiert. Die <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub>-Kopplung ist mit 137 Hz stärker als die in *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 126 Hz), stimmt aber mit der in *trans*-[Rh(F)(CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] überein.<sup>[63d]</sup> Im Vergleich mit dem analogen Carbonylkomplex *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zeigt sich für **11** sowohl eine stärkere Abschirmung der Phosphorkerne ( $\Delta\delta = 2.3$  ppm), als auch eine stärkere Kopplung zum Rhodiumzentrum ( $\Delta^1J_{Rh,P} = 9$  Hz).<sup>[69]</sup> Mit 24 Hz liegt die <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub>-Kopplung im charakteristischen Bereich für eine *cis*-ständige Anordnung der beiden Phosphoratome der Phosphanliganden zu einem metallgebundenen Fluoratom.<sup>[17c,63c-e,67o,69,71a,71e,83]</sup>

Das Dublett von Triplets im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **11** bei einer Verschiebung von  $\delta = -295.3$  ppm resultiert aus der Kopplung des Fluoridoliganden zu den beiden Phosphoratomen der Phosphanliganden, sowie dem Rhodiumatom. Anhand der <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub>-Kopplung von 51 Hz wird auch im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum das Vorliegen eines Rhodium-Fluorido-Komplexes in Oxidationsstufe +I bestätigt.<sup>[63d,63e,67o,69]</sup> Im Vergleich zu anderen Rhodium(I)-Fluorido-Verbindungen ist der Fluoridoligand in **11** stärker abgeschirmt und somit zu hohem Feld verschoben.<sup>[63d,63e,67o,69]</sup> Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR-Spektrum von **11** zeigt eine Korrelation des Dubletts in der <sup>31</sup>P-Domäne zu einem Resonanzsignal in der <sup>103</sup>Rh-Domäne bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -8401$  ppm, wobei die Beträge der Kopplungskonstanten mit den Werten aus dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- bzw. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum übereinstimmen.

### 3.3.2 Darstellung von *trans*-[Rh(X)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = Cl (**12**), I (**13**), F (**14**)]

Im Gegensatz zu Isonitrilliganden, zeigen die schweren Chalcocarbonyle (C≡E; E = S, Se, Te) bessere  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften als Kohlenstoffmonooxid.<sup>[98]</sup> Ein großer Nachteil ist jedoch, dass keines der höheren Homologe des Kohlenstoffmonoxids für die Synthese von Chalcocarbonylkomplexen zur Verfügung steht, auch wenn C≡S in freier Form zugänglich ist.<sup>[110]</sup> Da Kohlenstoffmonosulfid nur bis -160°C (113 K) stabil ist, hat sich für die Darstellung von Thiocarbonyl-Komplexen der Einsatz von CS<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub>CS (Schema 22) etabliert.<sup>[98,100,111]</sup>

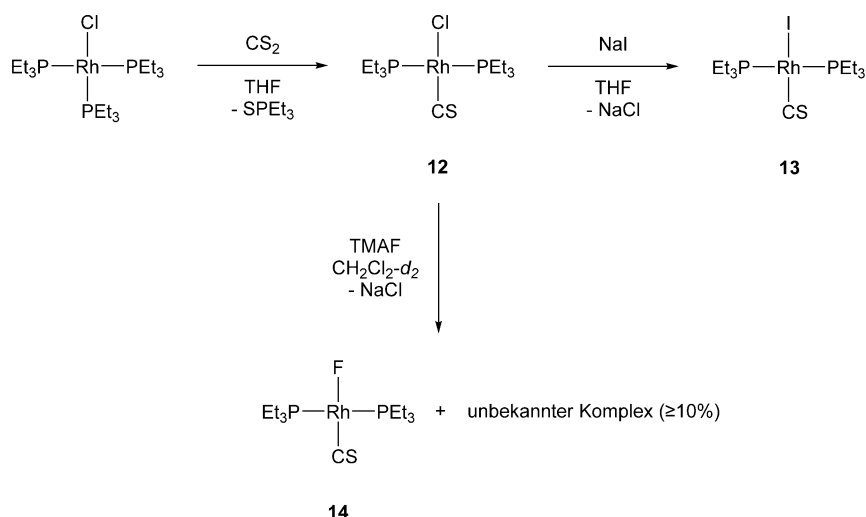


Schema 22. Darstellung von Rhodium-Thiocarbonyl-Komplexen ausgehend vom Wilkinson-Katalysator.<sup>[111]</sup>

Im Falle des Thiophosgens wird ein Thioacyl-Chlorid-Intermediat durch eine initiale oxidative Addition an das Zentralmetall erhalten, welches durch einen 1,2-Shift des schwefelgebundenen Chlorids anschließend die gewünschte Thiocarbonylverbindung liefert.<sup>[111]</sup> Wird der Thiocarbonylligand durch CS<sub>2</sub> erzeugt, bleibt die Oxidationsstufe des Zentralmetalls erhalten, da hier nicht das Metall, sondern freies Phosphan als Reduktionsmittel fungiert.<sup>[111]</sup>

Die Synthese von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) gelingt entsprechend über die Umsetzung von [Rh(Cl)(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit CS<sub>2</sub> (Schema 23). Durch einen anschließenden Austausch des Halogenido-Liganden mit NaI kann *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**) quantitativ dargestellt werden. Die Umsetzung von **12** mit TMAF liefert *trans*-[Rh(F)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) zusammen mit einem unbekannten Nebenprodukt ( $\geq 10\%$ , basierend auf dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum).

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen



Schema 23. Darstellung der Rhodiumkomplexe *trans*- $[\text{Rh}(\text{X})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$  [ $\text{X} = \text{Cl}$  (**12**),  $\text{I}$  (**13**),  $\text{F}$  (**14**)] ausgehend von  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_3]$ .

Der Thiocarbonylkomplex *trans*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$  (**12**) wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie, LIFDI-TOF-Massenspektrometrie und einer Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Reinheit der dargestellten Verbindung konnte durch eine Elementaranalyse verifiziert werden.

Das LIFDI-TOF-Massenspektrum von **12** zeigt einen Peak für das Molekülion  $[\text{M}^+]$  von **12** bei  $m/z = 417.9$  (ber.:  $m/z = 418.0$ ) mit dem erwarteten Isotopenmuster. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** wird ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 22.0$  ppm detektiert. Die Kopplung der beiden äquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden zum Rhodiumzentralmetall ist mit 131 Hz stärker als die der strukturell verwandten Komplexe *trans*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CR})(\text{PEt}_3)_2]$  [ $\text{R} = \text{O}^{[112]}$ ,  $\text{NtBu}$  (**9**)]. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{103}\text{Rh}$ -HMQC-NMR-Spektrum von **12** zeigt eine Korrelation des Dubletts in der  $^{31}\text{P}$ -Domäne zu einem Resonanzsignal in der  $^{103}\text{Rh}$ -Domäne bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -8997$  ppm.

Für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **12** konnten aus einer Lösung in *n*-Hexan bei 193 K erhalten werden. Der Komplex **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pc*. Die Molekülstruktur von **12** im Festkörper ist in *Abbildung 16* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 9* aufgelistet.

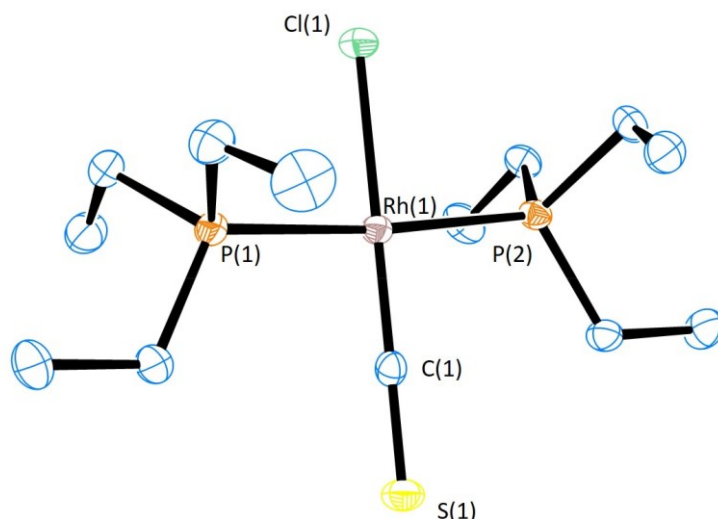


Abbildung 16. ORTEP Diagramm der Molekülstruktur des Komplexes *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 9. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–C(1)	1.756(3)	C(1)–Rh(1)–P(1)	91.8(1)
Rh(1)–P(1)	2.330(1)	C(1)–Rh(1)–P(2)	92.9(1)
Rh(1)–P(2)	2.333(1)	P(1)–Rh(1)–P(2)	174.73(4)
Rh(1)–Cl(1)	2.3819(9)	C(1)–Rh(1)–Cl(1)	179.6(1)
C(1)–S(1)	1.586(4)	Rh(1)–C(1)–S(1)	179.6(2)

Das Rhodiumzentrum von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) wird von den vier Liganden nahezu ideal quadratisch-planar koordiniert ( $\tau_4' = 0.02$ ). Die Abstände der Phosphoratome zum Rhodiumkern sind mit 2.333(1) Å und 2.330(1) Å im Bereich vergleichbarer Verbindungen.<sup>[73b,106a-c]</sup> Auch die Länge der Rhodium–Chlor-Bindung (2.3819(9) Å) zeigt keinen Unterschied zu anderen Rhodium(I)-Chlorido-Komplexen.<sup>[75a,75c,81]</sup> Bezüglich des Rhodium-Kohlenstoff- und des Kohlenstoff-Schwefel-Abstands ordnet sich **12** in die Reihe bekannter Thiocarbonylkomplexen ein.<sup>[113]</sup>

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Das IR-Spektrum von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) zeigt eine intensive Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 1249 \text{ cm}^{-1}$  für die C≡S-Streckschwingung (Abbildung 17).<sup>[113c,114]</sup> Des Weiteren konnten durch die Frequenzanalyse der berechneten Struktur (siehe unten), sowie durch den Vergleich mit *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**) (siehe unten) die Banden bei  $\tilde{\nu} = 495$  und  $406 \text{ cm}^{-1}$  den beiden Rh–C≡S-Deformationsschwingungen in der bzw. aus der Ebene zugeordnet werden.

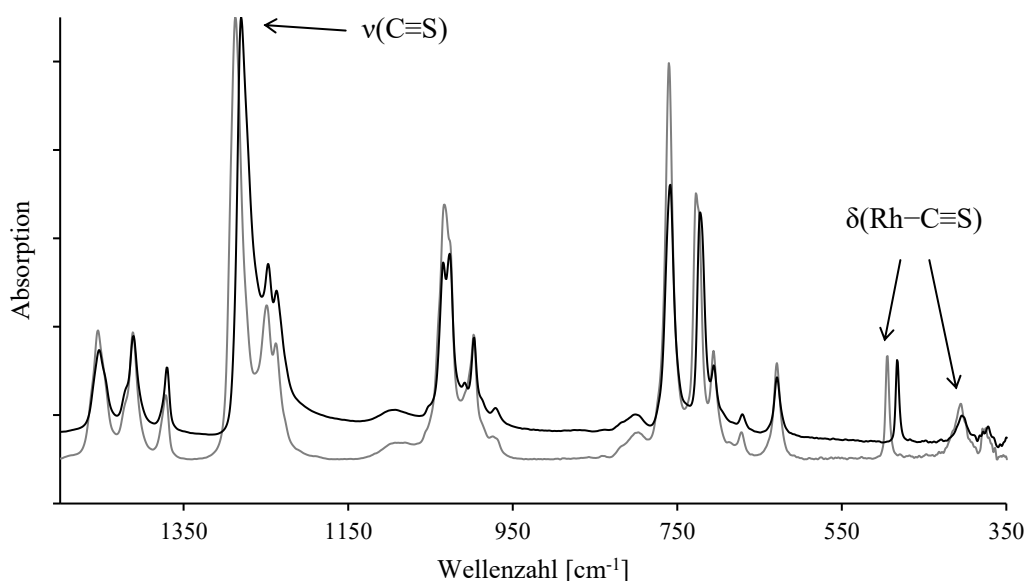


Abbildung 17. Ausschnitt aus den IR-Spektren von *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**, grau) und *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**, schwarz).

Die Charakterisierung des Iodido-Komplexes *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**) erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie, sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie.

Das LIFDI-TOF-Massenspektrum von **13** zeigt einen Peak bei  $m/z = 509.9$  (ber.:  $m/z = 509.9$ ), welcher dem Molekülion  $[M]^+$  von **13** zugeordnet werden kann. Zusätzlich wird ein Peak für  $[M-I]^+$  bei  $m/z = 383.0$  (ber.:  $m/z = 383.1$ ) gefunden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13** wird ein Dublett bei  $\delta = 18.1 \text{ ppm}$  detektiert. Der Betrag der  $^1J_{\text{Rh,P}}$ -Kopplungskonstante liegt mit 128 Hz über der in *trans*-[Rh(I)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Me, Et, *i*Pr) beobachteten Rhodium-Phosphor-Kopplung.<sup>[96d,104j,115]</sup> Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{103}\text{Rh}$ -HMQC-NMR-Spektrum zeigt eine

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

---

Korrelation des Dubletts in der  $^{31}\text{P}$ -Domäne zu einem Resonanzsignal in der  $^{103}\text{Rh}$ -Domäne bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -9097$  ppm.

Im IR-Spektrum von *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**) wird eine Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 1280\text{ cm}^{-1}$  detektiert, welche der C $\equiv$ S-Streckschwingung zugeordnet werden kann (Abbildung 17).<sup>[113c,114]</sup> Gegenüber *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) ist dies eine Blauverschiebung von  $\Delta\tilde{\nu} = 31\text{ cm}^{-1}$  und somit deutlich stärker als der Unterschied in den analogen Carbonylkomplexen *trans*-[Rh(X)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, I;  $\Delta\tilde{\nu} = 5\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[73c,116]</sup> Zusätzlich konnten die Rh–C $\equiv$ S-Defomationsschwingungen in der Ebene und aus der Ebene heraus bei  $\tilde{\nu} = 482$  und  $372\text{ cm}^{-1}$  anhand der Frequenzanalyse der geometrieoptimierten Struktur von **13** zugeordnet werden. Im Verhältnis zu **12** bedeutet dies einen Unterschied von  $\Delta\tilde{\nu} = 13$  bzw.  $34\text{ cm}^{-1}$  und ist mit den Differenzen für *trans*-[Rh(X)(CO)(PR<sub>3</sub>)] (R = *i*Pr, Ph, X = F, Cl, Br, I) vergleichbar.<sup>[117]</sup>

Die Charakterisierung des Fluorido-Thiocarbonyl-Komplexes *trans*-[Rh(F)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) erfolgte mittels NMR-Spektroskopie, sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie. Das LIFDI-TOF-Massenspektrum von **14** zeigt einen Peak für das Molekülion  $[\text{M}^+]$  von **14** bei  $m/z = 401.9$  (ber.:  $m/z = 402.0$ ).

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für **14** ein Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von  $\delta = 23.6$  ppm detektiert. Die Kopplung der beiden äquivalenten Phosphoratomen der Phosphanliganden zum Rhodiumatom beträgt 140 Hz und ist damit vergleichsweise stark für Rhodium(I)-Komplexe, die einen  $\pi$ -Akzeptorliganden tragen.<sup>[63d,63e,67o,69]</sup> Mit 28 Hz liegt die Kopplung der Phosphoratome zu dem *cis*-ständigen Fluoratom jedoch im Erwartungsbereich.<sup>[63d,63e,67o,69]</sup>

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt für **14** ein Triplett von Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -275.1$  ppm. Neben der Kopplung zu den beiden äquivalenten Phosphoratomen in *cis*-Position wird auch eine Kopplung zum Rhodiumatom mit 17 Hz detektiert. Der Betrag der  $^1J_{\text{Rh,F}}$ -Kopplung ist vergleichsweise klein und liegt im Falle von Vaska-ähnlichen-Fluorido-Komplexen eher im Bereich von 50 Hz.<sup>[63d,63e,67o,69]</sup>

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Um einerseits Absorptionsbanden in den experimentellen IR-Spektren zuordnen zu können, aber auch andererseits sterische Einflüsse der Phosphanliganden hinsichtlich Reaktivitätsstudien berücksichtigen zu können, wurden DFT-Berechnungen<sup>x</sup> zu *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) und *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**) durchgeführt. *Abbildung 18* zeigt die geometrieoptimierten Strukturen von **12** und **13** in der Gasphase. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 10* aufgelistet.

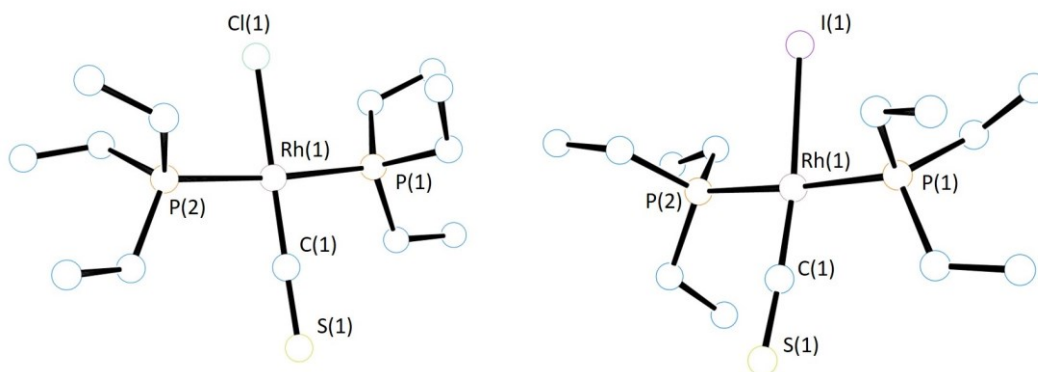


Abbildung 18. DFT-optimierte Struktur von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**, links) und *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**, rechts). Funktional: B3LYP. Basissätze: cc-pVTZ für Rh, P, Cl, I, C, S und H. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 10. Ausgewählte berechnete Bindungslängen und -winkel in der DFT-optimierten Struktur von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) und *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**). Die Bindungslängen der Molekülstruktur von **12** im Festkörper sind in Klammern angeführt.

<i>trans</i> -[Rh(Cl)(CS)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>12</b> )					
Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]		
Rh(1)–Cl(1)	2.4193	(2.3819)	P(1)–Rh(1)–P(2)	175.06	(174.73)
Rh(1)–C(1)	1.7786	(1.756)	P(1)–Rh(1)–Cl(1)	89.91	(91.8)
Rh(1)–P(1)	2.3641	(2.330)	P(2)–Rh(1)–C(1)	93.52	(92.9)
Rh(1)–P(2)	2.3633	(2.333)	Cl(1)–Rh(1)–C(1)	176.90	(179.6)
S(1)–C(1)	1.5855	(1.586)	Rh(1)–C(1)–S(1)	178.27	(179.6)

<i>trans</i> -[Rh(I)(CS)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> )			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–I(1)	2.7582	P(1)–Rh(1)–P(2)	176.23
Rh(1)–C(1)	1.7828	P(1)–Rh(1)–I(1)	88.28
Rh(1)–P(1)	2.3608	P(2)–Rh(1)–C(1)	91.74
Rh(1)–P(2)	2.3678	I(1)–Rh(1)–C(1)	175.43
S(1)–C(1)	1.5846	Rh(1)–C(1)–S(1)	170.87

<sup>x</sup> Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Mike Ahrens durchgeführt. Für Details siehe *Abschnitt 7.1*.

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

---

Daneben sind jeweils die HOMOs (*highest occupied molecular orbital*) und LUMOs (*lowest occupied molecular orbital*) in *Abbildung 19* dargestellt. Die berechneten Strukturen von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) und *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**) sind hinsichtlich Bindungslängen und -winkel im Einklang mit ähnlichen, bereits bekannten Verbindungen.<sup>[73b,75a,75c,81,106a-c,113b,113c,118]</sup> Auffällig ist jedoch die Abweichung des CS-Liganden von der Linearität in der Minimumstruktur von **13**, was vermutlich eher auf elektronische und nicht auf sterische Effekte zurückzuführen ist. Die Minimumstruktur, welche für *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) erhalten wurde, stimmt gut mit den Werten aus der Röntgenkristallstrukturanalyse überein. Eine Analyse der Grenzorbitale von **12** und **13** zeigt für das jeweilige HOMO einen d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Charakter am Rhodiumzentrum. Zusätzlich wird für **13** ein  $\pi$ -Charakter zwischen dem d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital des Rhodiums mit einem p-Orbital des Iodido-Liganden gefunden und liefert somit Hinweise auf die Gründe für die Beugung entlang der I–Rh–C $\equiv$ S-Achse. Das LUMO deutet in beiden Komplexen auf die  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Thiocarbonyl-Liganden hin, da sowohl eine bindende (Rh–C), als auch eine antibindende (C $\equiv$ S) Wechselwirkung mit  $\pi$ -Charakter entlang der Rh–C $\equiv$ S-Bindungsachse vorliegt. Ähnliche Ergebnisse wurden für Berechnungen zu *trans*-[Ir(X)(CO)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = F, Cl, Br, I, CN, H, CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, OH, SH) erhalten.<sup>[93]</sup> Auch die für **12** und **13** gefundenen Abstände zwischen HOMO und LUMO von 4.154 eV und 4.017 eV verhalten sich entsprechend des für *trans*-[Ir(X)(CO)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = F, Cl, Br, I) beobachteten Trends, da auch hier die Differenz mit steigender Ordnungszahl des Halogens sinkt.<sup>[93]</sup>



### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

---

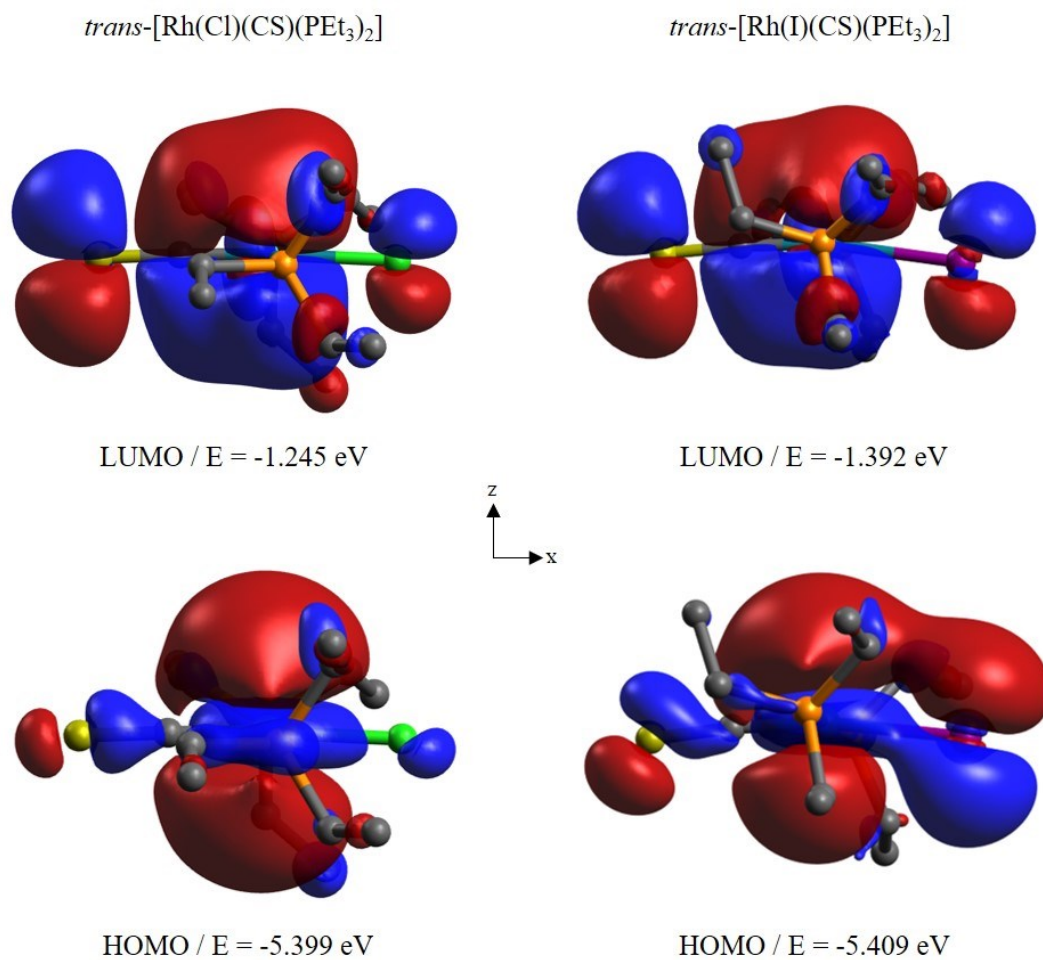


Abbildung 19. Ausgewählte Molekülorbitale von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**, links) und *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**, rechts). Isosurface Wert: 0.025. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

### 3.4 Resümee und spektroskopische Trends

Zusammenfassend konnte in den vorangegangenen *Abschnitten 3.1-3.3* eine Strategie zur Darstellung von Vaska-ähnlichen Fluoridokomplexen gezeigt werden. Der Einsatz von Tetramethylammoniumfluorid als nukleophile Fluoridquelle eignet sich dabei, unabhängig vom Zentralmetall und  $\pi$ -Akzeptorliganden, sowie vom sterischen Anspruch der Alkylphosphanliganden. Darüber hinaus konnten die Daten für alle Rhodiumkomplexe um die chemische Verschiebung in der  $^{103}\text{Rh}$ -Domäne ergänzt und Tendenzen der NMR-spektroskopischen Charakteristika untersucht werden. Die Werte der chemischen Verschiebung der Komplexe *trans*-[Rh(X)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = Cl, R = Et, *i*Pr, Cy, *t*Bu; X = F, R = Et, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)] sind in *Tabelle 11* zusammengefasst. Es ist anzumerken, dass der Verschiebungswert für *trans*-[Rh(Cl)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in der Diskussion nicht berücksichtigt ist, da auch mit einem 10-fachen Überschuss an PtBu<sub>3</sub> die Bildung von [Rh( $\mu$ -Cl)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] nicht vollständig unterdrückt werden konnte. Für *trans*-[Rh(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = F, Cl) sind in der Literatur bereits Werte für die chemische Verschiebung der  $^{103}\text{Rh}$ -Domäne bekannt.<sup>[119]</sup>

Tabelle 11. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Rhodiumkomplexe *trans*-[Rh(X)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = Cl, R = Et, *i*Pr, Cy, *t*Bu; X = F, R = Et, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)]. ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz; NMR-Daten in Benzol-*d*<sub>6</sub>, Kopplungskonstanten aus den entsprechenden 1D-NMR-Spektren)

X =				Cl		F			
		$\theta$ [°] <sup>[78]</sup>	TEP [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[78]</sup>	$\delta(^{103}\text{Rh})$	$^1J_{\text{Rh,P}}$	$\delta(^{103}\text{Rh})$	$^1J_{\text{Rh,P}}$	$^1J_{\text{Rh,F}}$	$^2J_{\text{P,F}}$
R =	Et	132	2061.7	-8735	117	-8609	128	43	26
	<i>i</i> Pr	160	2059.2	-8681	120	-8587	130	47	21
	Cy	170	2056.4	-8651	119	-8569	129	46	21
	<i>t</i> Bu	182	2056.1		121	-8259	136	52	17

#### $^{103}\text{Rh}$ -Domäne

Die chemische Verschiebung eines komplexierten Übergangsmetalls kann nach *Ramsey* durch dia- und paramagnetische Abschirmungsterme beschrieben werden.<sup>[120]</sup> Unter der Annahme ähnlicher Ligandenfelder um das Zentralmetall hängt die Verschiebung näherungsweise nur vom paramagnetischen Abschirmungsterm  $\sigma_{\text{P}}$  ab und lässt sich (stark vereinfacht) folgendermaßen beschreiben:<sup>[121]</sup>

$$\delta \sim -\sigma_p \sim \frac{\langle r^{-3} \rangle}{\Delta E}$$

Somit hängt die chemische Verschiebung nur vom mittleren Valenzschalenradius  $r$  und der mittleren Anregungsenergie  $\Delta E$  der Elektronen ab. Die Anregungsenergie  $\Delta E$  wird maßgeblich von der Ligandenfeldaufspaltung beeinflusst und lässt sich somit durch die spektrochemische Reihe qualitativ abschätzen.<sup>[121]</sup> Starke Feldliganden führen demnach zu einer stärkeren Aufspaltung des Ligandenfelds und somit zu kleineren Verschiebungswerten für das Metallzentrum. Der Valenzschalenradius  $\langle r \rangle$  des Metalls ist hingegen abhängig von der Härte der Liganden.<sup>[121]</sup> Harte Liganden ziehen dabei größere und weiche Liganden kleiner Verschiebungswerte nach sich.<sup>[121]</sup> Somit haben  $\Delta E$  und  $\langle r \rangle$  in der Reihe der Halogene gegenläufige Effekte auf die chemische Verschiebung des Metallzentrums. In Abhängigkeit der weiteren Liganden des Komplexes kann jedoch der Einfluss einer der beiden Parameter dominieren.

Obwohl Rhodium zu 100% als Isotop  $^{103}\text{Rh}$  vorliegt und einen Kernspin von  $I = \frac{1}{2}$  besitzt, ist die direkte Detektion aufgrund des geringen gyromagnetischen Verhältnisses mit großen Hürden verbunden.<sup>[121a,121c,122]</sup> Da sich zusätzlich der Verschiebungsbereich über nahezu 10000 ppm erstreckt, sind für die direkte Detektion lange Messzeiten notwendig und so systematische Studien zur  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektroskopie stark erschwert.<sup>[121a,121c,122]</sup> Mit der Entwicklung von HMQC-Techniken konnten diese Probleme teilweise überwunden werden.<sup>[122a]</sup> Da Übergangsmetallkomplexe häufig einen oder mehrere Phosphanliganden tragen, ist durch die indirekte Anregung mittels HMQC über den  $^{31}\text{P}$ -Kern eine Verstärkung des  $^{103}\text{Rh}$ -Signals um einen Faktor  $>360$  möglich.<sup>[121a,123]</sup> Dennoch ist die Detektion des  $^{103}\text{Rh}$ -Kerns nicht an allen Geräten möglich, da viele Probenköpfe nicht für die geringe Resonanzfrequenz des  $^{103}\text{Rh}$ -Kerns ausgelegt sind. In der Literatur finden sich einige Studien bezüglich der Detektion von  $^{103}\text{Rh}$ -Kernen verschiedener Komplexe, jedoch wurden aus Mangel an Beispielen bislang keine Studien an Rhodium-Fluorido-Komplexen durchgeführt.<sup>[119,121-124]</sup>

Die Tendenz in der chemischen Verschiebung der  $^{103}\text{Rh}$ -Domäne von *trans*- $[\text{Rh}(\text{X})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  [ $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$ , *i*Pr, Cy;  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$ , *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)] steht mit der Literatur im Einklang und zeigt, dass auch hier ein steigender

---

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Kegelwinkel bzw. Basizität der Phosphanliganden eine Verschiebung des Resonanzsignals zu höherer Frequenz nach sich zieht (*Abbildung 20*).<sup>[121a,124e]</sup> Vor allem für die  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PiPr}_3$  und  $\text{PCy}_3$  substituierten Komplexe lässt sich eine nahezu lineare Beziehung vermuten. Das Rhodiumzentrum in *trans*- $[\text{Rh}(\text{F})(\text{CO})(\text{PtBu}_3)_2]$  (**3**) ist im Verhältnis deutlich stärker entschirmt. Üblicherweise hat die Basizität der Phosphanliganden jedoch nur geringe Auswirkung auf  $\sigma_{\text{P}}$ , da sterische Faktoren und deren Einfluss auf  $\Delta E$  überwiegen.<sup>[121a]</sup> Somit könnte eine Abweichung von der idealen quadratisch planaren Koordination in **3**, wie auch in der Molekülstruktur im Festkörper von *trans*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PtBu}_3)_2]$  beobachtet, Grund für die verhältnismäßig starke Entschirmung sein.<sup>[70,92]</sup> Die Komplexe *trans*- $[\text{Rh}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) lassen sich, weder in Abhängigkeit zu dem Kegelwinkel  $\theta$ , noch in Abhängigkeit zu dem TEP in eine Reihe mit *trans*- $[\text{Rh}(\text{X})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  [ $\text{X} = \text{Cl}, \text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Cy}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}$  (**1**),  $\text{Cy}$  (**2**),  $t\text{Bu}$  (**3**)] einordnen.

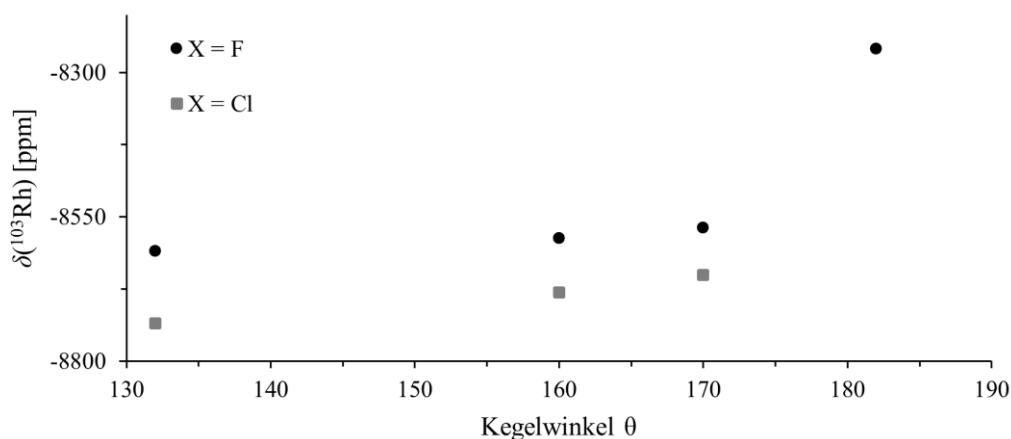


Abbildung 20. Korrelation der chemischen Verschiebung in der  $^{103}\text{Rh}$ -Domäne von *trans*- $[\text{Rh}(\text{X})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  [ $\text{X} = \text{Cl}, \text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Cy}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}$  (**1**),  $\text{Cy}$  (**2**),  $t\text{Bu}$  (**3**)] mit dem Kegelwinkel  $\theta$  der Phosphanliganden.  $\theta$ :  $\text{PEt}_3$ : 132°,  $\text{PiPr}_3$ : 160°,  $\text{PCy}_3$ : 170°,  $\text{PtBu}_3$ : 182°. <sup>[78]</sup>

Wie auch schon für *trans*- $[\text{Rh}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{NCS}$ ) beschrieben, zeigt sich bei *trans*- $[\text{Rh}(\text{X})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  [ $\text{X} = \text{Cl}, \text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Cy}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}$  (**1**),  $\text{Cy}$  (**2**),  $t\text{Bu}$  (**3**)] ein stärker entschirmtes Rhodiumzentrum für die jeweiligen Fluorido-Komplexe (*Abbildung 20*).<sup>[119]</sup> Da der Fluorido- gegenüber dem Chloridoliganden den stärkeren Feldliganden darstellt, ist in diesem Fall die Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta E$  der dominierende Faktor und beeinflusst die

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

chemische Verschiebung in der  $^{103}\text{Rh}$ -Domäne stärker als der Valenzschalenradius  $\langle r \rangle$ .<sup>[121]</sup>

#### Einfluss des $\pi$ -Akzeptorliganden CR (R = O, S, NtBu)

Innerhalb der Reihe der Chlorido-Komplexe *trans*-[Rh(Cl)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = O, NtBu (**9**), S (**12**)] spiegelt die chemische Verschiebung in der  $^{103}\text{Rh}$ -Domäne den Trend der Akzeptorfähigkeit der  $\pi$ -Akzeptorliganden (CNtBu < CO < CS) wider und korreliert somit direkt mit der Ligandenfeldstabilisierungsenergie  $\Delta E$  (Tabelle 12).<sup>[98-99,125]</sup> Dabei zeigt **9** die stärkste und **12** die schwächste Entschirmung des Rhodiumzentrums.

Tabelle 12. Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten der Rhodiumkomplexe *trans*-[Rh(X)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = Cl, R = O, NtBu (**9**), S (**12**); X = F, R = O, NtBu (**11**), S (**14**)]. ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz; Die Kopplungskonstanten stammen aus den entsprechenden 1D-NMR-Spektren)

R =	X =					
	Cl		F			
	$\delta(^{103}\text{Rh})$	$^1J_{\text{Rh,P}}$	$\delta(^{103}\text{Rh})$	$^1J_{\text{Rh,P}}$	$^1J_{\text{Rh,F}}$	$^2J_{\text{P,F}}$
NtBu	-8697	126	-8401	137	51	24
O	-8735	117	-8609	128	43	26
S	-8997	131	n.b.	140	17	28

Der Austausch der Halogenidoliganden führt, entsprechend der Theorie, bei *trans*-[Rh(F)(CNtBu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**) zu einem weniger und bei *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**) zu einem stärker abgeschirmten Rhodiumzentrum im Vergleich zu den jeweiligen Chlorido-Derivaten.<sup>[124e]</sup>

#### Kopplungskonstanten

Für direkte Kopplungen kann in vereinfachter Form folgende Gleichung zur qualitativen Abschätzung der Kopplung genutzt werden:<sup>[126]</sup>

$$^1J_{X,Y} \sim ^1K_{X,Y} \sim A * \psi_X^2(0)\psi_Y^2(0) * \alpha_X^2\alpha_Y^2$$

wobei  $\psi^2(0)$  die Valenz-s-Elektronen-Dichte am jeweiligen Kern und  $\alpha^2$  den s-Charakter des an der Bindung beteiligten Orbitals des Kerns beschreibt.<sup>[126b]</sup> Dabei wird ersichtlich, dass die Kopplung zweier Kerne umso stärker ist, je größer der  $\sigma$ -Anteil der Bindung zwischen den beiden Kernen ist.

In der Reihe der Komplexe *trans*-[Rh(X)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, F) wird jeweils für R = *t*Bu der größte und für R = Et der kleinste Betrag der <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub>-Aufspaltung detektiert. Somit korreliert die Kopplung zwischen Rhodium- und Phosphorkern für diese Komplexe direkt mit der σ-Donorfähigkeit der Phosphanliganden (siehe *Tabelle 11*).<sup>[78]</sup> Gleichzeitig wird im Falle der Fluoridokomplexe für R = *t*Bu die größte und für R = Et die kleinste <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub>-Aufspaltung beobachtet (siehe *Tabelle 11*). Folglich führt die σ-Donorfähigkeit der Phosphanliganden nicht nur zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum, sondern auch zu einem höheren σ-Charakter der Rh–F-Bindung. Die Relevanz des *cis*-Einflusses in diesem Strukturmotiv konnte bereits für *trans*-[Rh(Cl)(CO)(APh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (A = P, As, Sb) anhand von Molekülstrukturen im Festkörper und IR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden.<sup>[59,79]</sup>

Anhand von [X = Cl, R = O, *Nt*Bu (**9**), S (**12**); X = F, R = O, *Nt*Bu (**11**), S (**14**)] ist zusätzlich der Einfluss des π-Akzeptorliganden auf die Beträge von <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub>- und <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub>-Aufspaltung ersichtlich. Die Kopplung zwischen Rhodium- und Fluorkern sinkt dabei mit steigender π-Basizität von C≡R und widerspricht somit der oben angeführten Gleichung, da die s-Elektronendichte am Metall durch eine stärkere π-Rückbindung theoretisch erhöht sein sollte (siehe *Tabelle 12*).<sup>[100,127]</sup> Der Betrag der <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub>-Kopplung korreliert in der Reihe der π-Akzeptorliganden augenscheinlich nicht mit deren Akzeptorfähigkeit, sondern vermutlich eher mit deren σ-Donorfähigkeit (siehe *Tabelle 12*).<sup>[99,125a]</sup>

In früheren Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass der Betrag der <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub>-Kopplung direkt mit der Elektronegativität des *cis*-ständigen anionischen Liganden korreliert und wird entsprechend auch für die in *Tabelle 11* und *Tabelle 12* aufgeführten Komplexe beobachtet.<sup>[119,126b,128]</sup> Die Kopplung zwischen Rhodiumzentrum und Phosphoratomen ist dabei für die Fluoridokomplexe in allen Fällen um etwa 10 Hz stärker als für die entsprechenden Chloridoderivate.

Im Falle der Fluoridokomplexe *trans*-[M(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh, R = Et, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**); M = Ir, R = Et (**4**), *i*Pr (**5**), Cy (**6**), *t*Bu (**7**)] zeigt auch der Betrag der <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub>-Aufspaltung eine Abhängigkeit bezüglich des Phosphanliganden, wobei die Kopplungskonstante mit steigender Donorfähigkeit des Phosphans sinkt (*Abbildung 21, rechts*).<sup>[78]</sup> Zusätzlich hat auch das Zentralmetall Einfluss auf die

---

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

Kopplung zwischen Phosphorzentren und Fluorkern, welche für die Iridiumkomplexe jeweils etwa 5 Hz stärker ist, als für die entsprechenden Rhodiumderivate.

Daneben zeigen die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren eine zunehmende Entschirmung des Metallfluorids, unabhängig vom Zentralmetall, in der Reihe  $\text{PEt}_3 < \text{P}i\text{Pr}_3 < \text{PCy}_3 < \text{P}t\text{Bu}_3$ . Vergleicht man die jeweiligen Iridium- und Rhodium-Derivate miteinander, so wird eine schwächere Abschirmung der iridiumgebundenen Fluoratome ersichtlich (*Abbildung 21, links*).

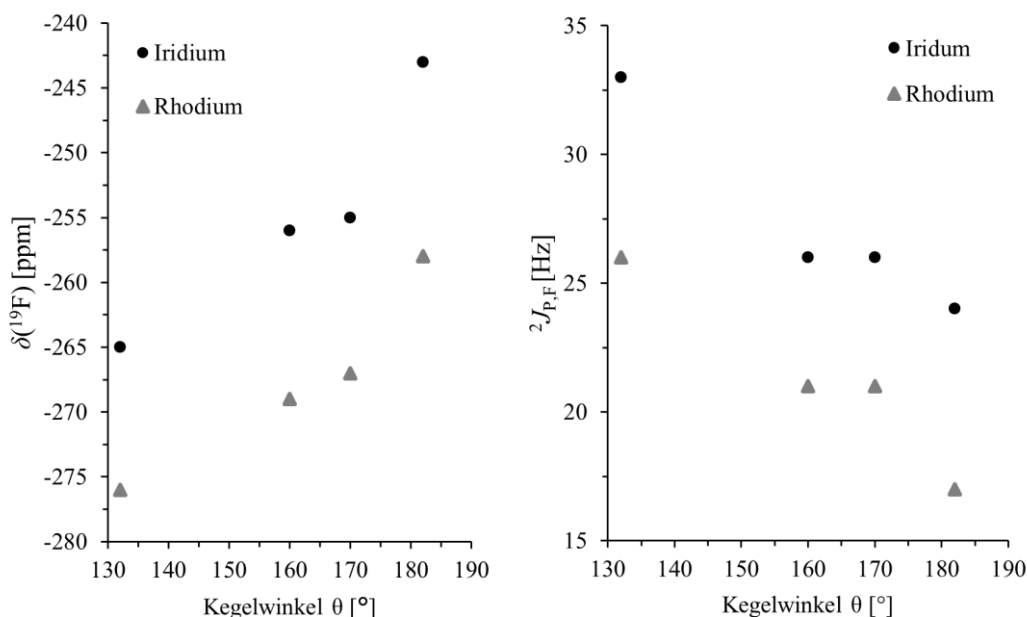


Abbildung 21. Korrelation der chemischen Verschiebung in der  $^{19}\text{F}$ -Domäne (links) und dem Betrag der  $^2J_{\text{P,F}}$ -Kopplungskonstante (rechts) von  $trans$ -[M(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh, R = Et, *i*Pr (1), Cy (2), *t*Bu (3); M = Ir, R = Et (4), *i*Pr (5), Cy (6), *t*Bu (7)] mit dem Kegelwinkel  $\theta$  der Phosphanliganden.  $\theta$ :  $\text{PEt}_3$ : 132°,  $\text{P}i\text{Pr}_3$  = 160°,  $\text{PCy}_3$  = 170°,  $\text{P}t\text{Bu}_3$  = 182°. [78]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nahezu alle NMR-spektroskopischen Daten durch die sterischen und elektronischen Einflüsse der Phosphan- und  $\pi$ -Akzeptorliganden beeinflusst werden. Trends lassen sich bereits in der geringen Zahl an untersuchten Verbindungen vermuten, jedoch ist es notwendig, weitere Daten aufzunehmen, um allgemein gültige Schlüsse ableiten zu können. Zudem können quantenchemische Untersuchungen hilfreich sein, um Einblicke in die Lage und Form von Orbitalen zu erhalten. Vor allem im Hinblick auf die Reihe der  $\pi$ -Akzeptorliganden könnte die unterschiedliche  $\sigma$ -Donorfähigkeit von CO, CS und

### 3. Synthese von Vaska-ähnlichen Rhodium- und Iridiumkomplexen

---

CN*t*Bu einen signifikanten Einfluss auf die Beträge der Kopplungskonstanten und Werte der chemischen Verschiebung haben. Trotzdem zeigt sich bereits an der geringen Zahl an Beispielen, dass der Fluoridoligand als indirekte NMR-aktive Sonde sowohl für *cis*- als auch für *trans*-ständige Liganden genutzt werden kann.



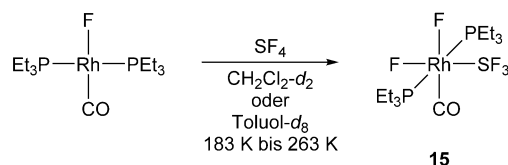
## 4 Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

Die bislang bekannten Strategien zur Stabilisierung von SF<sub>3</sub>-Einheiten an Übergangsmetall-Komplexen wurden bereits in *Abschnitt 2.3* beschrieben. Prinzipiell ist auch für Vaska-ähnliche Komplexe der Weg über den Abbau von SF<sub>6</sub> denkbar, jedoch wurden in den Umsetzungen von *trans*-[M(X)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M = Ir, Rh; X = F, Cl) mit SF<sub>6</sub> keine Reaktionen beobachtet. Auch die Aktivierung von SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub> gelingt mit diesen Komplexen nicht, wobei davon auszugehen ist, dass generell das Reduktionspotential von Vaska-artigen Komplexen nicht ausreicht, um das Schwefelatom in SF<sub>5</sub>X (X = F, CF<sub>3</sub>) zu reduzieren.<sup>[129]</sup> Deshalb ist die Derivatisierung von SF<sub>4</sub> bislang der einzig bekannte Weg, Schwefelfluoride an Rhodium- bzw. Iridiumzentren zu stabilisieren.

### 4.1 Charakterisierung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**)

Die oxidative Addition von SF<sub>4</sub> gelang bereits an *trans*-[Rh(X)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I) unter Bildung verschiedener Isomere (siehe *Abschnitt 2.3*, *Schema 13*).<sup>[13d,17a-d]</sup> Durch den Einsatz von *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = PEt, Ph, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)] soll die Zahl der möglichen Isomere reduziert und so die selektive Bildung eines Rhodium-SF<sub>3</sub>-Komplexes angestrebt werden. Für *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Ph, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)] wird bis zu einer Temperatur von 333 K keine Reaktion beobachtet. Die Reaktion von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit SF<sub>4</sub> ist zwar schon in einer vorangehenden Studie beschrieben, jedoch konnte die Konstitution von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) nicht uneindeutig aufgeklärt werden.<sup>[69]</sup> Durch die Umsetzung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit SF<sub>4</sub> wurde die bestehende Vermutung bestätigt und fehlende analytische Daten für den Trifluorosulfanylkomplex **15** ergänzt (*Schema 24*). In Lösung ist **15** unterhalb von 253 K über einen Zeitraum von vier Wochen stabil. Temperaturen über 263 K führen zu dem Zerfall von **15** in ein Produktgemisch, aus welchem F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> und

SPEt<sub>3</sub> anhand der NMR-spektroskopischen Daten identifiziert werden konnten.<sup>[13b,130]</sup> Die zu *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) isotopologe Verbindung *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**-<sup>13</sup>C) kann analog durch die Umsetzung von *trans*-[Rh(F)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit SF<sub>4</sub> erhalten werden. Wie alle experimentell bekannten Trifluorsulfanylkomplexe, zeigt **15** ein dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala, welches durch die trigonal-bipyramidale Geometrie der SF<sub>3</sub>-Einheit, unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares, hervorgerufen wird (siehe *Schema 15, Abschnitt 2.3*).<sup>[13d,17a-d]</sup>



Schema 24. Addition von SF<sub>4</sub> an *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] unter Bildung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**).

Die Charakterisierung des Trifluorsulfanylkomplexes **15** erfolgte anhand der Daten der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F-, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, sowie <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY, <sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-<sup>31</sup>P-HMBC-HQMC-NMR-Spektren bei Temperaturen zwischen 183 K und 313 K. Zusätzlich wurden die Aufspaltungsmuster der Resonanzsignale in der <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- und <sup>19</sup>F-Domäne mittels Simulation verifiziert. Im Folgenden werden zunächst die Spektren bei der tiefsten Temperatur und anschließend deren Temperaturabhängigkeit diskutiert.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **15** zeigt zwei breite Signale bei  $\delta = 2.05$  und 1.11 ppm in einem Integralverhältnis von 2:3 für die Protonen der Ethylreste der Phosphanliganden.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup> Zwischen 183 K und 253 K werden die Resonanzsignale sukzessive schärfer. Bei 253 K lässt das Signal der CH<sub>3</sub>-Einheiten bei  $\delta = 1.11$  ppm eine quintettartige Struktur erkennen, welche sich unter <sup>31</sup>P-Entkopplung zu einem Triplett mit einer <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplung von 7.6 Hz vereinfacht. Die quintettartige Struktur resultiert aus der Kopplung der Methylprotonen zu den beiden virtuell gekoppelten Phosphoratomen.<sup>[131a,132]</sup> Das Phänomen der virtuellen Kopplung ist für Metallkomplexe hinreichend bekannt und ist auf die *trans*-ständige Anordnung der Phosphanliganden zurückzuführen.<sup>[131a,132]</sup>

#### 4. Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) wird für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) bei 183 K ein Signal höherer Ordnung mit einem AB-Spinsystem für die inäquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden (im Folgenden P<sub>a</sub> und P<sub>b</sub>) detektiert (Abbildung 22, oben). Die Simulation des experimentellen Spektrums erfolgte als ABMXYZ<sub>2</sub>-Spinsystem (A = B = <sup>31</sup>P, M = <sup>103</sup>Rh, W = X = Y = Z = <sup>19</sup>F; Abbildung 22, unten).

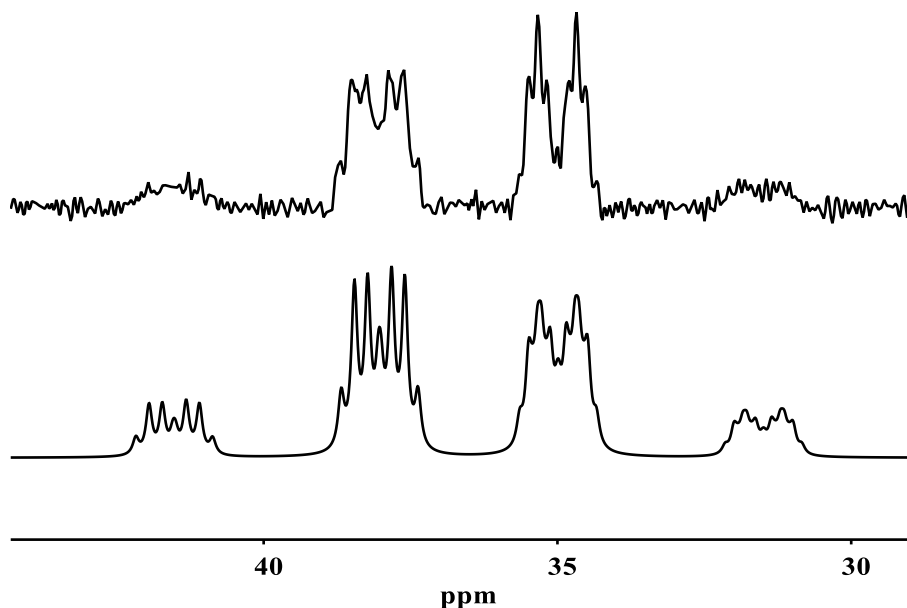


Abbildung 22. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) bei 183 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -28.50 Hz gb: 0.19. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten: P<sub>a</sub>: δ = 39.266 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P<sub>a</sub></sub> = 76.90 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,P<sub>b</sub></sub> = 422.98 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 27.90 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 27.26 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 28.16 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = -1.52 Hz; P<sub>b</sub>: δ = 33.745 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P<sub>b</sub></sub> = 76.70 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,P<sub>b</sub></sub> = 422.98 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 26.30 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 18.24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 17.35 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 1.32 Hz.

Neben den Beträgen der Kopplungen, lässt sich aus der Simulation auch die chemische Verschiebung von P<sub>a</sub> (δ = 39.3 ppm) und P<sub>b</sub> (δ = 33.7 ppm) bestimmen. Die *trans*-ständige Anordnung der beiden Phosphanliganden zueinander ist der Grund für eine Aufspaltung von 423 Hz in beiden Teilen des AB-Musters.<sup>[17c,96b,133]</sup> Die Kopplungen der Phosphorkerne mit dem Rhodiumatom von etwa 77 Hz deuten zudem auf ein Rhodiumzentrum in der Oxidationsstufe +III hin.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a]</sup> Durch die Beträge der <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub>-Kopplungskonstanten (P<sub>a</sub>: 28 Hz, 27 Hz; P<sub>b</sub>: 26 Hz, 19 Hz) wird ersichtlich, dass sich jeweils zwei inäquivalente Fluoratome in *cis*-Position zu P<sub>a</sub> und P<sub>b</sub> befinden.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Sowohl P<sub>a</sub>, als auch P<sub>b</sub> zeigen

#### 4. Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

Aufspaltungsmuster, welche durch die Kopplung zu den schwefelgebundenen Fluoratomen hervorgerufen werden ( $P_a$ : 28 Hz und 2 Hz;  $P_b$ : 17 Hz und 1 Hz). Ähnlich Beträge der  $^3J_{P,F}$ -Kopplungskonstanten wurden bereits für Rhodium- und Iridium-Phosphankomplexe mit Fluoropnictogen bzw. -chalcogen Liganden beobachtet.<sup>[17c,134]</sup>

Die Form der Resonanzsignale des  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) ist temperaturabhängig und verhält sich analog zu den Spektren bekannter  $\lambda^4$ -Trifluorosulfanylkomplexen (Abbildung 23).<sup>[13d,17b-d]</sup>

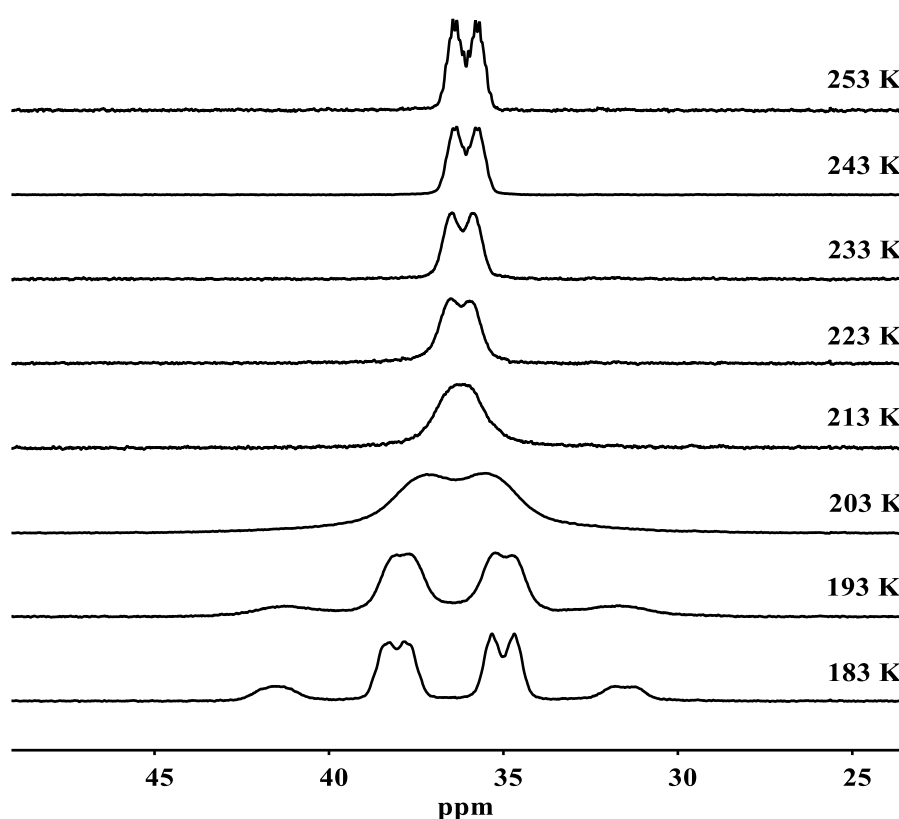


Abbildung 23. Ausschnitte der  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren (121.5 MHz) von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) zwischen 183 K und 253 K in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>. lb: 2 Hz. Zur besseren Darstellung sind die Ausschnitte zwischen 183 K und 203 K vergrößert dargestellt und die Integrale somit nicht vergleichbar.

Zwischen 183 K und 213 K ist eine kontinuierliche Verbreiterung des Signals zu beobachten, bis letztendlich A- und B-Teil am Koaleszenzpunkt (213 K; 121.5 MHz) ununterscheidbar sind. Zwischen 223 K und 263 K verringert sich die Breite des Resonanzsignals zunehmend und resultiert in einem komplexen Aufspaltungsmuster, wobei zunächst die direkte Kopplung der Phosphoratome zum

Rhodium(III)-zentrum ( $^1J_{\text{Rh,P}} = 76 \text{ Hz}$ ) sichtbar wird.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Die Simulation des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **15** bei 263 K ist zusammen mit dem experimentellen Spektrum im Anhang zu finden (*Abbildung 61, Abschnitt 8.3*). Die erhaltenen Kopplungskonstanten unterscheiden sich dabei kaum von den bei 183 K bestimmten Beträgen der Aufspaltungen. Abgesehen von dem Zerfall von **15** unter Bildung von F<sub>2</sub>PET<sub>3</sub> und SPET<sub>3</sub>, wird das Signal von **15** zwischen 298 K und 313 K nochmals schmaler und zeigt bei 313 K eine Dublett von Triplets-artige Struktur mit einer  $^1J_{\text{Rh,P}}$ -Kopplung von 80 Hz und der Kopplung der Phosphorzentren zu den metallgebundenen Fluoratomen ( $N = |^2J_{\text{P,F}} + ^2J_{\text{P,F}}| = 50 \text{ Hz}$ ; *Abbildung 64, Abschnitt 8.3*).

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz) der zu *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) isotopologe Verbindung *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**-<sup>13</sup>C) zeigt bei 263 K eine zusätzliche  $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplung von 10 Hz und somit die Kopplung des <sup>13</sup>C-markierten Kohlenstoffatoms der Carbonyleinheit zu den beiden *cis*-ständigen Phosphoratomen der Phosphanliganden.<sup>[71]</sup> Die Simulation des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **15'** bei 263 K ist im Anhang zu finden (*Abbildung 62, Abschnitt 8.3*).

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.4 MHz) von **15** zeigt bei 183 K fünf Resonanzen gleicher Intensität bei einer Verschiebung von  $\delta = 75.2$  (F<sub>a</sub>), 51.2 (F<sub>a'</sub>), -72.5 (F<sub>b</sub>), -338.5 (F<sub>c</sub>) und -381.1 ppm (F<sub>d</sub>) (*Abbildung 24*). Die Signale bei  $\delta = -338.5$  (F<sub>c</sub>) und -381.1 ppm (F<sub>d</sub>) spalten jeweils zu einem Dublett von Dubletts von Triplets von Multipletts auf und liegen beide in einem charakteristischen Verschiebungsbereich für Fluoridoliganden an Rhodiumzentren in der Oxidationsstufe +III.<sup>[17g,108b,136]</sup> Im Ligandenfeld des Rhodiumatoms befindet sich F<sub>c</sub> in *trans*- und F<sub>d</sub> in *cis*-Position zum Carbonylliganden. Beide Resonanzen zeigen Korrelationssignale im <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-NMR-Spektrum mit einer  $^2J_{\text{F,F-cis}}$ -Kopplung von 125 Hz. Zwar sind nur wenige Daten für  $^2J_{\text{F,F}}$ -Kopplungen an Rhodiumzentren bekannt, jedoch wurden vergleichbare Beträge für Iridiumdi- und -trifluoridokomplexe beobachtet.<sup>[17a,63c,72,108b,137]</sup> Die Kopplung der Fluoratome zum Rhodiumzentrum beträgt 111 Hz (F<sub>c</sub>) bzw. 105 Hz (F<sub>d</sub>) und ist vergleichbar mit anderen Rhodium-Trifluorosulfanyl-Komplexen.<sup>[17b]</sup> Aus der Kopplung des jeweiligen Fluoridoliganden zu den beiden *cis*-ständigen Phosphoratomen resultiert eine

---

#### 4. Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

triplettartige Aufspaltung in beiden Resonanzen (F<sub>c</sub>:  $N = |^2J_{P,F} + ^2J_{P,F}| = 50$  Hz; F<sub>d</sub>:  $N = |^2J_{P,F} + ^2J_{P,F}| = 48$  Hz).<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Im <sup>19</sup>F-<sup>31</sup>P-HMBC-NMR-Spektrum korrelieren beide Resonanzsignale mit den Phosphoratomen der Phosphanliganden bei  $\delta_{31P} = 35.5$  ppm (Abbildung 66, Abschnitt 8.3).

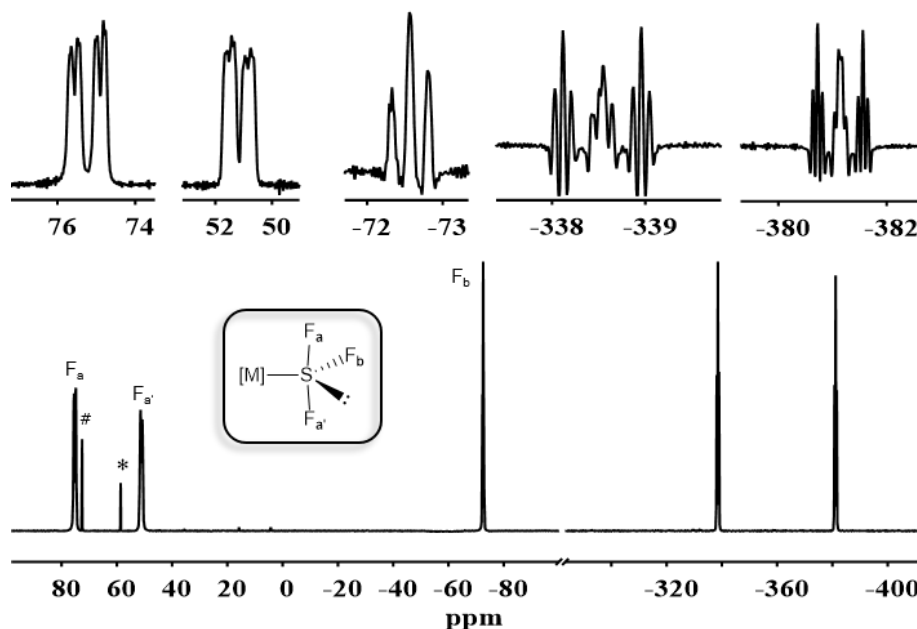


Abbildung 24. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.4 MHz) von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) bei 183 K.\* = SF<sub>6</sub>; # = SOF<sub>2</sub>. Funktionsparameter der vergrößerten Bereiche:  $\delta = -80 - 100$  ppm: lb: -5 Hz;  $\delta = -390 - 335$  ppm: lb: -40 Hz, gb: 15 Hz.

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.4 MHz) der zu *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) isotopologen Verbindung *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**-<sup>13</sup>C) zeigt bei 263 K im Vergleich zu dem Spektrum von **15** nur für das Signal bei  $\delta = -339.4$  ppm eine zusätzliche Dublett-Aufspaltung. Diese liegt bei 79 Hz und lässt die *trans*-ständige Anordnung von F<sub>c</sub> zum Carbonylliganden erkennen.<sup>[63d,67o,71a,71e,72]</sup> Eine Kopplung des <sup>13</sup>C-markierten Kohlenstoffatoms zu dem *cis*-ständigen Metallfluorid F<sub>d</sub> kann aufgrund des geringen Betrags der Kopplungskonstante nicht aufgelöst werden, findet sich aber in der Simulation des <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums wieder ( $^2J_{C,F} = 5$  Hz; Abbildung 63, Abschnitt 8.3).

Für die drei schwefelgebundenen Fluoratome von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) werden die drei Signale bei  $\delta = 75.2$  (F<sub>a</sub>), 51.2 (F<sub>a'</sub>) und -72.5 ppm (F<sub>b</sub>) im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum detektiert und weisen somit

typische Verschiebungswerte für apikale bzw. äquatoriale Fluoratome von SF<sub>3</sub>-Liganden auf.<sup>[13d,17a-d]</sup> Das Signal des Fluoratoms F<sub>b</sub> spaltet zu einem Dublett von Dubletts von Multipletts auf, wobei lediglich eine triplettartige Struktur aufgelöst werden kann. Die Beträge der Kopplungskonstanten wurden anhand der Resonanzsignale von F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> bestimmt und liegen mit 61 Hz und 58 Hz in einem für metallgebundene SF<sub>3</sub>-Einheiten typischen Bereich.<sup>[13d,17a-d]</sup> Dem Fluoratom F<sub>a'</sub> kann das Resonanzsignal bei  $\delta = 51.2$  ppm zugeordnet werden. Aus der Kopplung zu den beiden schwefelgebundenen Fluoratomen F<sub>a</sub> und F<sub>b</sub> resultiert eine Aufspaltung als Dublett von Dubletts von Multipletts, wobei die beiden <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub>-Kopplungen mit 190 Hz und 61 Hz im charakteristischen Bereich für Trifluorosulfanyl-Einheiten an Übergangsmetallen liegen.<sup>[13d,17a-d]</sup> Das Signal von F<sub>a</sub> wird als Dublett von Dubletts von Dubletts bei  $\delta = 75.2$  ppm detektiert. Neben den Kopplungen zu F<sub>a'</sub> und F<sub>b</sub> ist eine Aufspaltung durch die Kopplung zu P<sub>b</sub> (<sup>3</sup>J<sub>Fa,Pb</sub> = 16 Hz) sichtbar und bestätigt somit die Ergebnisse der Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums (Abbildung 22). Das <sup>19</sup>F,<sup>19</sup>F-COSY-NMR-Spektrum von **15** bei 193 K zeigt die Korrelationssignale zwischen allen schwefelgebundenen Fluoratomen, nicht jedoch zu den Fluoridoliganden.

Auch in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren wird für den Trifluorosulfanylkomplex **15** ein dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala beobachtet. Diese Dynamik wird durch den intramolekularen Austausch der Fluoratome innerhalb der SF<sub>3</sub>-Einheit hervorgerufen.<sup>[17a-d]</sup> Dabei koaleszieren zunächst die apikalen Fluoratome F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> und erzeugen ab 223 K (282.4 MHz) ein gemitteltes Signal bei  $\delta = 64.9$  ppm. Die triplettartige Struktur des Signals für F<sub>b</sub> bei  $\delta = -72.5$  ppm bleibt bis 213 K nahezu unverändert erhalten und verliert im Bereich zwischen 223 K und 233 K jegliche sichtbare Kopplung. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einer kontinuierlichen Verbreiterung beider Resonanzsignale, bis diese von der Grundlinie ununterscheidbar sind. Wiederholtes Abkühlen der Probe zeigt die Reversibilität der dynamischen Prozesse. Ein ähnliches Verhalten wurde für *trans*-[Ir(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I) beobachtet.<sup>[17a,17c]</sup> Somit können auch für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) im Bereich zwischen 183 K und 253 K zwei verschiedene dynamische Prozesse detektiert werden, welche sich vermutlich in die Rotation der SF<sub>3</sub>-Einheit um die Metall-Schwefel-Bindung und in eine Berry-Pseudorotation oder Turnstile-Rotation um das Schwefelatom

---

unterteilen lassen.<sup>[17d]</sup> In den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der zu **15** isotopologen Verbindung *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**-<sup>13</sup>C) lässt sich in den Signalen der schwefelgebundenen Fluoratome keine zusätzliche Aufspaltung detektieren.

Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (75.5 MHz) der zu **15** isotopologe Verbindung **15**-<sup>13</sup>C zeigt bei 263 K ein Dublett von Dubletts von Triplets von Dubletts von Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 183.3$  ppm für das <sup>13</sup>C-markierte Kohlenstoffatom des Carbonylliganden. Eine Abbildung des Spektralbereichs und die zugehörige Simulation des Resonanzsignals des <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums von **15**-<sup>13</sup>C bei 263 K ist im Anhang zu finden (*Abbildung 63, Abschnitt 8.3*). In den Beträgen der Kopplungskonstanten äußert sich die Kopplung des Carbonylkohlenstoffs zu einem *trans*-ständigen Fluoratom (<sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 79 Hz), zwei *cis*-ständigen Phosphoraten (<sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 10 Hz), sowie einem Fluorkern in *cis*-Anordnung (<sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 5 Hz) und dem Rhodiumkern (<sup>1</sup>J<sub>Rh,C</sub> = 61 Hz).<sup>[63d,67o,71-72,96]</sup> Augenscheinlich hat die Oxidationsstufe des Zentralmetalls nur geringe Auswirkungen auf die Beträge der Kopplungskonstanten zum Carbonylkohlenstoff, da die bekannten Rhodium(I)-Fluoridokomplexe ähnliche Werte aufweisen.<sup>[63d,67o]</sup> Des Weiteren liefert die Simulation des Signals Kopplungen zu den schwefelgebundenen Fluoratomen von 5 Hz (<sup>3</sup>J<sub>C,Fb</sub>) und 1 Hz (<sup>3</sup>J<sub>C,Fa/a'</sub>), welche im Einklang mit <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub>-Kopplungen an literaturbekannten Übergangsmetallkomplexen stehen.<sup>[71d,71e,134a,138]</sup> Anhand eines <sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C-HMBC-Spektrums konnten das Resonanzsignal des <sup>13</sup>C-markierten Kohlenstoffatoms mit beiden Fluoridoliganden korreliert werden. Zudem ist es durch Optimierung der Messparameter auf die Kopplungskonstante (<sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 79 Hz) möglich, das zum Kohlenstoffatom *trans*-ständige Fluoratom F<sub>c</sub> ( $\delta_{19F} = -338.5$  ppm) selektiv anzuregen.

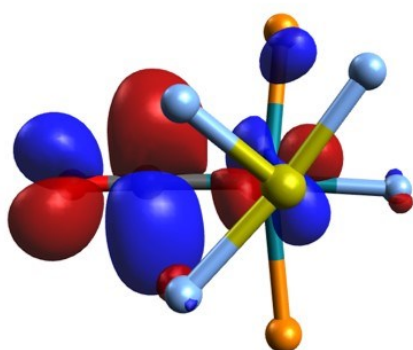
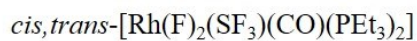
Die Ergebnisse der Strukturoptimierung zu *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) in der Gasphase mittels Dichtefunktionaltheorie<sup>x</sup> sind bereits in einer früheren Arbeit beschrieben.<sup>[69]</sup> Aus der Analyse der Grenzorbitale wurden in dort nur das HOMO-1 und LUMO diskutiert.<sup>[69]</sup> Die übrigen Grenzorbitale von **15** sind in *Abbildung 25* zu finden, wobei das HOMO-1 und LUMO der Vollständigkeit halber ebenfalls enthalten sind. Der HOMO-LUMO-Abstand des Rhodium-Komplexes **15** liegt bei

---

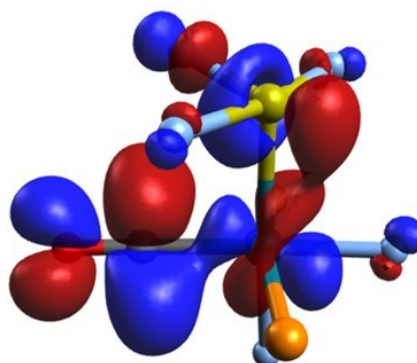
<sup>x</sup> Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Mike Ahrens durchgeführt. Für Details siehe *Abschnitt 7.1*.



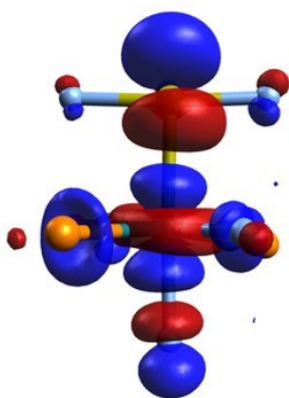
4.999 eV. Die Hinweise auf das freie Elektronenpaar aufgrund des am Schwefelatom lokalisierten Anteils von HOMO-1, HOMO-2 und HOMO-3 wurden bereits zuvor beschrieben.<sup>[69]</sup> Zusätzlich besitzen diese drei Molekülorbitale auch metallbasierte Anteile. Das LUMO+3 und LUMO+4 sind hauptsächlich am CO-Liganden lokalisiert und zeigen die beiden  $\pi^*$ -Orbitale der Carbonyleinheit.



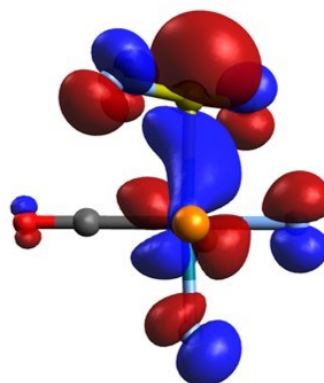
LUMO+4 / E = -0.575 eV



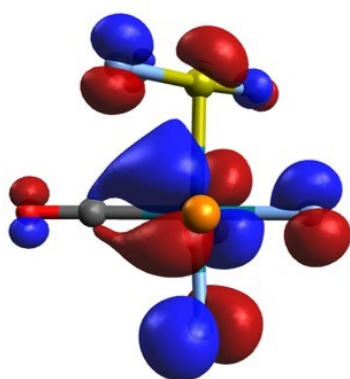
LUMO+3 / E = -0.690 eV



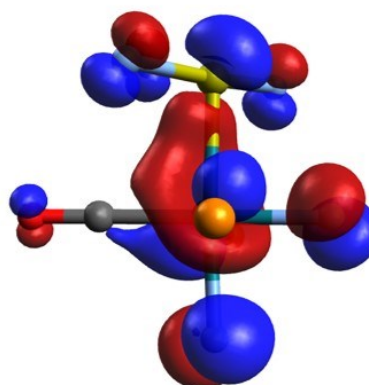
LUMO / E = -1.690 eV



HOMO-1 / E = -6.994 eV



HOMO-2 / E = -7.282 eV



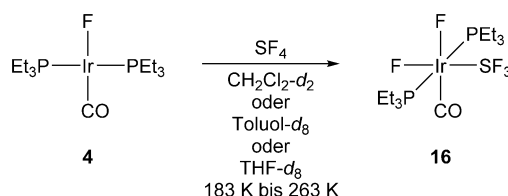
HOMO-3 / E = -7.409 eV

Abbildung 25. Ausgewählte Molekülorbitale von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**). Isosurface Wert: 0.04. Auf die Darstellung der Ethylreste der Phosphanliganden wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

4.2 Charakterisierung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**)

Wie bereits erwähnt stellen die Iridium-Komplexe *trans*-[Ir(X)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I) geeignete Ausgangsverbindungen für die Darstellung von λ<sup>4</sup>-Trifluorosulfonyl-Iridium-Komplexen dar.<sup>[17d]</sup> Zusätzlich konnte anhand des bis dahin einzig bekannten Fluorido-Komplexes *trans*-[Ir(F)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und dessen Umsetzung zu *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] schon frühzeitig ein positiver Effekt des Fluoridoliganden beobachtet werden, da die Addition von SF<sub>4</sub> an das Metallzentrum bereits bei 178 K abläuft.<sup>[17d]</sup> Die Umsetzung von *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit SF<sub>4</sub> benötigt hingegen eine Temperatur von 323 K, um *trans*-[Ir(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zu generieren.<sup>[17d]</sup> Um den sterischen Einfluss der Phosphanliganden weiter zu untersuchen, wurden die Iridium-Fluorido-Komplexe *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = PEt (**4**), *i*Pr (**5**), Cy (**6**), *t*Bu (**7**)] mit äquimolaren Mengen SF<sub>4</sub> umgesetzt. Für *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *i*Pr (**5**), Cy (**6**), *t*Bu (**7**)] wurde bis zu einer Temperatur von 323 K keine Reaktion beobachtet.

Analog zu der Darstellung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**), wird *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) durch die Umsetzung von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) mit SF<sub>4</sub> in Toluol-*d*<sub>8</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> oder THF-*d*<sub>8</sub> erhalten (Schema 25). In Lösung ist **16** unterhalb von 263 K nahezu unbegrenzt stabil und wird lediglich durch Feuchtigkeit, welche durch das PFA-Rohr diffundiert, hydrolysiert (für Details siehe Abschnitt 5.2). Bei Raumtemperatur zeigt sich die Zersetzung von **16** innerhalb weniger Stunden unter Bildung von F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> und SPEt<sub>3</sub>. Da sich das Schwefelatom in einer pseudo trigonal-bipyramidalen Geometrie befindet, besitzt auch der Trifluorosulfonylkomplex **16** ein dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala.<sup>[13d,17a-d]</sup>



Schema 25. Darstellung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) durch die Addition von SF<sub>4</sub> an *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**).

Die Charakterisierung des Komplexes *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) erfolgte anhand <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischer Daten zwischen 183 K und 293 K, sowie der LIFDI-TOF-Massenspektrometrie. Zur Unterstützung der vorgeschlagenen Struktur wurden DFT-Rechnungen zur Geometrieoptimierung und Analyse der Grenzorbitale durchgeführt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **16** zeigt die für Protonen von Ethylresten zu erwartenden Signale bei  $\delta = 1.94$  und  $0.96$  ppm, welche zwischen 183 K und 298 K kontinuierlich schärfer werden.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup> Wie auch für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**, Abschnitt 4.1) diskutiert, zieht die *trans*-ständige Anordnung der Phosphanliganden zueinander ein quintettartiges Aufspaltungsmuster des Signals der Methylprotonen bei  $\delta = 0.96$  ppm nach sich.<sup>[131a,132]</sup>

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) von **16** zeigt bei 183 K das für SF<sub>3</sub>-Komplexe erwartete AB-Muster für die beiden inäquivalenten Phosphoratome bei  $\delta = 16.5$  (P<sub>a</sub>) und  $10.0$  ppm (P<sub>b</sub>; Abbildung 26, oben).<sup>[13d,17a-d]</sup> Die Bestimmung der chemischen Verschiebung, sowie der Beträge der Kopplungskonstanten erfolgte durch Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums als ABWXYZ<sub>2</sub>-Spinsystem (A = B = <sup>31</sup>P, W = X = Y = Z = <sup>19</sup>F; Abbildung 26, unten). Aus der <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub>-Kopplung von 346 Hz wird die *trans*-ständige Anordnung der Phosphanliganden ersichtlich, wobei der Betrag gut mit den Werten der Literatur übereinstimmt.<sup>[17c,96b,133]</sup> Zusätzlich werden für beide Phosphoratome jeweils <sup>2</sup>J-Kopplungen zu zwei *cis*-ständigen Fluoratomen (P<sub>a</sub>: <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 28 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 28 Hz, P<sub>b</sub>: <sup>2</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 31 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 29 Hz) erhalten.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Wie auch schon für den Rhodiumkomplex **15** beobachtet, sind die Phosphoratome von **16** unterschiedlich stark mit den schwefelgebundenen Fluoratomen gekoppelt. Für P<sub>a</sub> resultiert dies in einer Kopplung von 27 Hz zu einem und von <1 Hz zu zwei Fluorkernen der SF<sub>3</sub>-Einheit. Das Resonanzsignal von P<sub>b</sub> wird ebenfalls durch zwei <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub>-Kopplungen (<sup>3</sup>J<sub>P,F</sub> = 10 Hz und 1 Hz) aufgespalten. Ähnliche Beobachtungen sind für die Beträge von <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub>-Aufspaltungen bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[13d,17c,134-135,139]</sup>

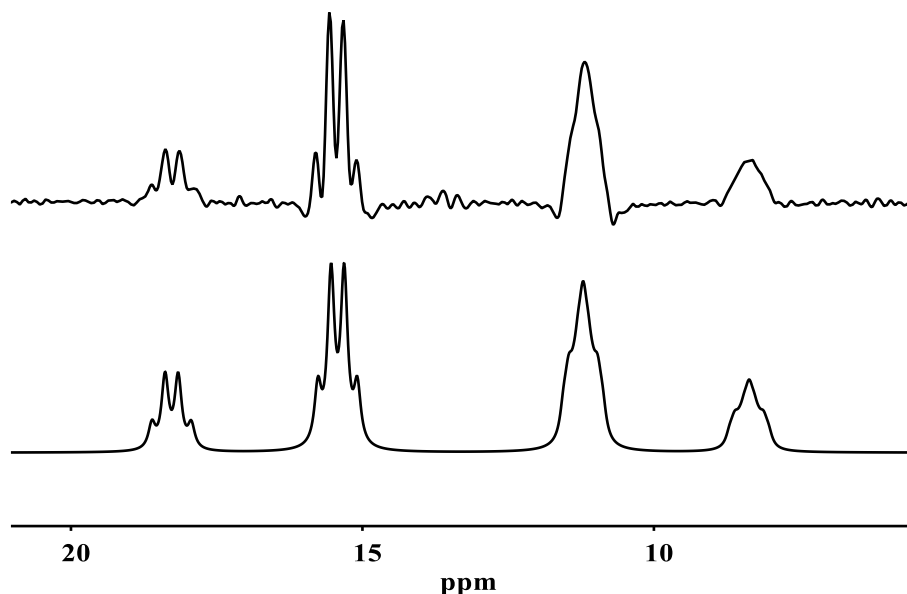


Abbildung 26. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz) von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) bei 183 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -45.10 Hz gb: 0.11. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten: P<sub>a</sub>:  $\delta$  = 16.554 ppm,  $^2J_{\text{Pa,Pb}}$  = 345.60 Hz,  $^2J_{\text{Pa,F}}$  = 28.20 Hz,  $^2J_{\text{Pa,F}}$  = 27.66 Hz,  $^3J_{\text{Pa,F}}$  = 27.02 Hz,  $^3J_{\text{Pa,F}}$  = 0.41 Hz,  $^3J_{\text{Pa,F}}$  = 0.12 Hz; P<sub>b</sub>:  $\delta$  = 10.026 ppm,  $^2J_{\text{Pa,Pb}}$  = 345.60 Hz,  $^2J_{\text{Pb,F}}$  = 30.86 Hz,  $^2J_{\text{Pb,F}}$  = 28.60 Hz,  $^3J_{\text{Pb,F}}$  = 9.99 Hz,  $^3J_{\text{Pb,F}}$  = 1.32 Hz.

Das dynamische Verhalten der SF<sub>3</sub>-Einheit wirkt sich auch für *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) auf die Form der Signale des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums aus (Abbildung 67, Abschnitt 8.3).<sup>[13d,17b-d]</sup> Zwischen 193 K und 213 K verlieren A- und B-Teil des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **16** jegliche Kopplungen und koaleszieren bei 213 K (121.5 MHz). Das Resonanzsignal der, von nun an, magnetisch äquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden wird im Bereich zwischen 223 K und 293 K kontinuierlich schmaler. Ab 253 K besitzt das Signal eine triplettartige Struktur. Bei 293 K wird für **16** ein gemitteltes Signal für die Phosphoratome der Phosphanliganden detektiert, welches als Dublett von Dubletts durch die Kopplung zu den beiden *cis*-ständigen inäquivalenten Fluorkernen aufspaltet ( $^2J_{\text{P,Fc}}$  = 32 Hz,  $^2J_{\text{P,Fd}}$  = 29 Hz).<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup>

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz) der zu **16** isotopologen Verbindung *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**-<sup>13</sup>C) zeigt bei 298 K im Vergleich zu dem Spektrum von **16** eine zusätzliche Aufspaltung von 7 Hz, welche durch die Kopplung der äquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden zu dem

*cis*-ständigen <sup>13</sup>C-markierten Kohlenstoffatom des Carbonylliganden hervorgerufen wird.<sup>[71,96]</sup>

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.4 MHz) von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) werden bei 183 K fünf Resonanzsignale gleichen Integrals bei  $\delta = 71.6$  (F<sub>a</sub>), 51.3 (F<sub>a'</sub>), -65.7 (F<sub>b</sub>), -316.2 (F<sub>c</sub>) und -363.4 ppm (F<sub>d</sub>) detektiert (Abbildung 27). Die am weitesten zu hohem Feld verschobenen Signale können auch hier den beiden inäquivalenten, metallgebundenen Fluorkernen F<sub>c</sub> und F<sub>d</sub> von **16** zugeordnet werden und weisen beide eine Dublett von Triplett-artige Struktur auf.<sup>[63c,71a,71e,72,83,108b,137]</sup> In beiden Signalen ist eine 140 Hz Aufspaltung zu finden, welche durch die Kopplung der zueinander *cis*-ständigen Fluoridoliganden hervorgerufen wird.<sup>[17a,63c,72,108b,137]</sup> Daneben kann die Kopplung der iridiumgebundenen Fluorkerne zu den zwei *cis*-ständigen Phosphoratomen der Phosphanliganden in beiden Resonanzsignalen nicht ausreichend aufgelöst werden, wodurch jeweils eine gemittelte Kopplungskonstante (F<sub>c</sub>:  $N = |^2J_{F,P} + ^2J_{F,P}| = 62$  Hz, F<sub>d</sub>:  $N = |^2J_{F,P} + ^2J_{F,P}| = 56$  Hz) detektiert wird und zu einer triplettartigen Struktur des Signals führt.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Im Bereich zwischen 183 K und 293 K wird für die Resonanzen bei  $\delta = -316.2$  und -363.4 ppm kein dynamisches Verhalten beobachtet, da sowohl die Werte der chemischen Verschiebung, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten nahezu konstant bleiben. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der zu **16** isotopologen Verbindung *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**-<sup>13</sup>C) zeigt bei 298 K im Vergleich zu dem Spektrum von **16** jeweils eine zusätzliche Dublett Aufspaltung für die Signale bei  $\delta = -316.2$  und -363.4 ppm von 77 Hz und 5 Hz, wodurch die *trans*-ständige Anordnung von F<sub>c</sub> und die *cis*-ständige Anordnung von F<sub>d</sub> zum Carbonylliganden ersichtlich wird.<sup>[63d,67o,71a,71e,72]</sup> Die <sup>2</sup>J<sub>F,C</sub>-Kopplung von 5 Hz wurde anhand des <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums bestimmt.

Die Signale bei  $\delta = 71.6$  (F<sub>a</sub>), 51.3 (F<sub>a'</sub>) und -65.7 ppm (F<sub>b</sub>) können den schwefelgebundenen Fluoratomen des Trifluorosulfanylkomplexes **16** zugeordnet werden und liegen in einem für SF<sub>3</sub>-Liganden typischen Verschiebungsbereich.<sup>[13d,17a-c]</sup> Dabei stellt F<sub>b</sub> das Fluoratom dar, welches mit dem freien Elektronenpaar und dem Iridiumzentrum die trigonale Grundfläche der

---

Bipyramide aufspannt.<sup>[13d,17a-d]</sup> Für F<sub>b</sub> wird ein unsymmetrisches triplettartiges Signal bei  $\delta = -65.7$  ppm detektiert, welches näherungsweise die Kopplung zu den beiden Fluoratomen F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> erkennen lässt ( $N = |^2J_{F_a, F_b} + ^2J_{F_{a'}, F_b}| = 142$  Hz). Die Fluorzentren F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> besetzen die apikalen Positionen in der pseudo trigonalbipyramidalen Struktur um das Schwefelatom und spalten jeweils zu einem Dublett von Dubletts von Multipletts auf.<sup>[17a-d]</sup> Der Betrag der Kopplungskonstante zwischen F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> liegt mit 183 Hz in einem charakteristischen Bereich für Kopplungen apikaler Fluoratome an metallgebundenen SF<sub>3</sub>-Einheiten.<sup>[17a-c]</sup> Zusätzlich wird jeweils eine  $^2J_{F, F}$ -Kopplung zu F<sub>b</sub> mit 61 Hz (F<sub>a</sub>) und 74 Hz (F<sub>a'</sub>) beobachtet, welche ebenfalls mit literaturbekannten Daten übereinstimmen.<sup>[13d,17a-d]</sup> Das <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-NMR-Spektrum zeigt, neben der erwarteten Korrelation zwischen den schwefelgebundenen Fluoratomen, auch ein schwaches Korrelationssignal zwischen F<sub>b</sub> und dem iridiumgebundenen Fluoratom F<sub>d</sub>.

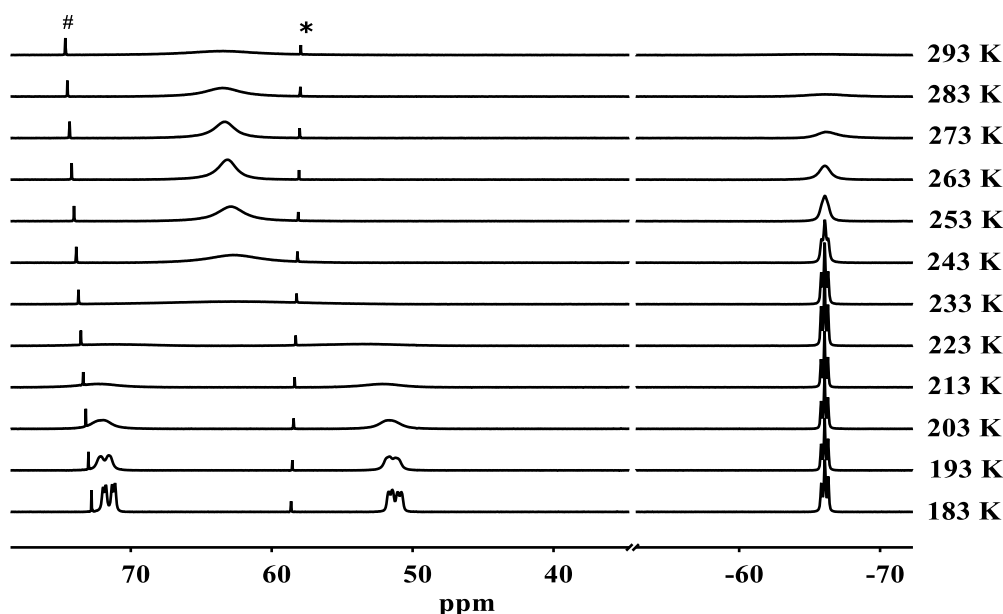


Abbildung 27. Ausschnitte der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (282.4 MHz) von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) zwischen 183 K und 293 K in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>. Die Spektren sind auf das Integral von SF<sub>6</sub> kalibriert. \* = SF<sub>6</sub>; # = SOF<sub>2</sub>

Analog der bereits bekannten oktaedrischen λ<sup>4</sup>-Trifluorosulfanyl-Komplexen wird im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) zunächst die Koaleszenz der Resonanzsignale für F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> detektiert, wobei der Koaleszenzpunkt für **16** bei 233 K liegt (Abbildung 27).<sup>[17a-d]</sup> In Bereich zwischen

183 K und 233 K wird für das Signal von F<sub>b</sub> keine Veränderung beobachtet. Von 233 K bis 293 K kann sowohl die Rotation der SF<sub>3</sub>-Einheit um die Iridium–Schwefel-Bindung, als auch der Austausch aller Substituenten um das Schwefelatom beobachtet werden, da das gemittelte Signal für F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> zunächst schmaler und anschließend wieder breiter wird. Im Temperaturbereich zwischen 233 K und 293 K verliert das Resonanzsignal von F<sub>b</sub> die Tripletttaufspaltung und liegt ab 253 K als strukturloses Signal vor. Ab 293 K sind die Resonanzsignale nahezu vollständig in der Grundlinie verschwunden. Wiederholtes Abkühlen der Probe zeigt die Reversibilität der beschriebenen dynamischen Prozesse. Insgesamt folgen die dynamischen Prozesse der SF<sub>3</sub>-Einheit von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) somit den selben Mustern wie zuvor für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**), aber auch für die literaturbekannten Trifluorosulfanylkomplexe beschrieben.<sup>[17a-d]</sup>

Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der zu **16** isotopologen Verbindung *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**-<sup>13</sup>C) zeigt bei 298 K ein Dublett von Triplets von Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von δ = 160.3 ppm für das isotopenmarkierte Kohlenstoffatom des Carbonylliganden. Die Aufspaltung resultiert aus der Kopplung des Carbonylkohlenstoffes zu einem *trans*-ständigen Metallfluorid (<sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 77 Hz), zwei *cis*-ständigen Phosphorkernen (<sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 7 Hz) und einem *cis*-ständigen Metallfluorid (<sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 5 Hz).

Um den Unterschied in den Reaktivitäten von *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (**4**), *i*Pr (**5**), Cy (**6**), *t*Bu (**7**)] gegenüber SF<sub>4</sub> zu sondieren, wurden DFT-Berechnungen<sup>x</sup> zur Addition von SF<sub>4</sub> an *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (**4**), *i*Pr (**5**)] unter Bildung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et (**16**), *i*Pr) durchgeführt. Die Minimumstrukturen von *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (**4**), *i*Pr (**5**)] sind in *Abschnitt 3.1.2* zu finden (*Abbildung 11*). Die geometrieoptimierten Strukturen von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et (**16**), *i*Pr) in der Gasphase sind in *Abbildung 28* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen der beiden Strukturen sind in *Tabelle 13* aufgelistet.

---

<sup>x</sup> Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Mike Ahrens durchgeführt. Für Details siehe *Abschnitt 7.1*.



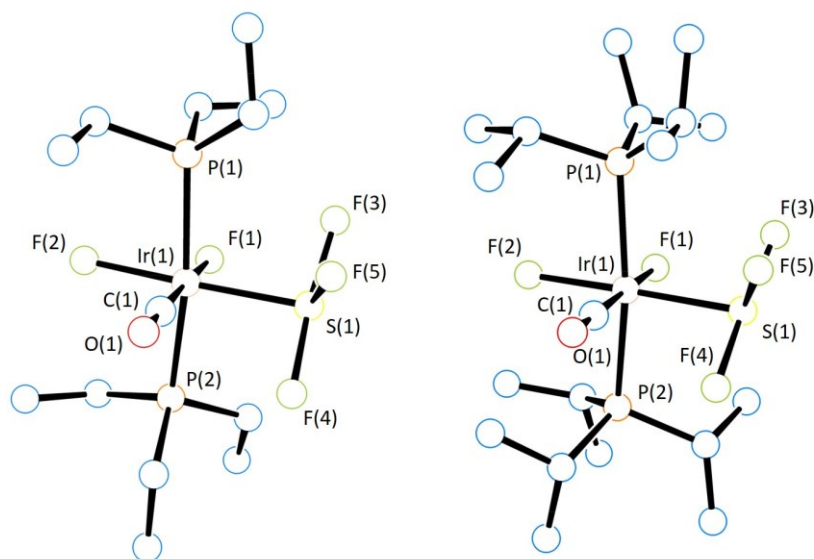


Abbildung 28. DFT-optimierte Struktur von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**, links) und *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Funktional: B3LYP. Basissätze: cc-pVTZ für Ir, P, F, C, S, O und H. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die Bindungslängen und -winkel der berechneten Strukturen von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et (**16**), *i*Pr) sind im Einklang mit Daten ähnlicher Verbindungen.<sup>[63c,71c,89,108b,140]</sup> Beide Strukturen tragen eine SF<sub>3</sub>-Einheit in der pseudo-trigonal bipyramidalen Geometrie und folgen somit den Ergebnissen der DFT-Berechnungen zu experimentell zugänglichen λ<sup>4</sup>-Trifluorosulfanylkomplexen.<sup>[13d,57a]</sup> Die S–F–S-, sowie die F–S–Ir-Bindungswinkel der berechneten Strukturen unterscheiden sich kaum von den Winkeln in SF<sub>4</sub>.<sup>[23]</sup> Ähnlich der Organoschwefeltrifluoride, zeigen *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et (**16**), *i*Pr) aufgeweitete S–F-Abstände im Vergleich mit SF<sub>4</sub>.<sup>[23,26d,44h,47e,49-50]</sup> Für beide Strukturen werden drei verschiedene S–F-Bindungslängen gefunden. Sie deuten somit auf inäquivalente Fluoratome der SF<sub>3</sub>-Einheit hin und stehen im Einklang mit den Schlussfolgerungen aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

#### 4. Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

Tabelle 13. Ausgewählte berechnete Bindungslängen und -winkel in der DFT-optimierten Struktur von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et (**16**), *i*Pr).

<i>cis,trans</i> -[Ir(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> )			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)–F(1)	1.9998	P(1)–Ir(1)–P(2)	166.36
Ir(1)–F(2)	2.0264	P(1)–Ir(1)–F(1)	87.89
Ir(1)–C(1)	1.8475	P(1)–Ir(1)–F(2)	81.98
Ir(1)–P(1)	2.4045	P(1)–Ir(1)–C(1)	95.20
Ir(1)–P(2)	2.3996	P(1)–Ir(1)–S(1)	97.74
Ir(1)–S(1)	2.3287	F(2)–Ir(1)–C(1)	176.80
C(1)–O(1)	1.1434	Ir(1)–C(1)–O(1)	178.38
S(1)–F(3)	1.7515	F(3)–S(1)–F(4)	170.55
S(1)–F(4)	1.7956	F(3)–S(1)–F(5)	86.38
S(1)–F(5)	1.6256	F(4)–S(1)–F(5)	85.21

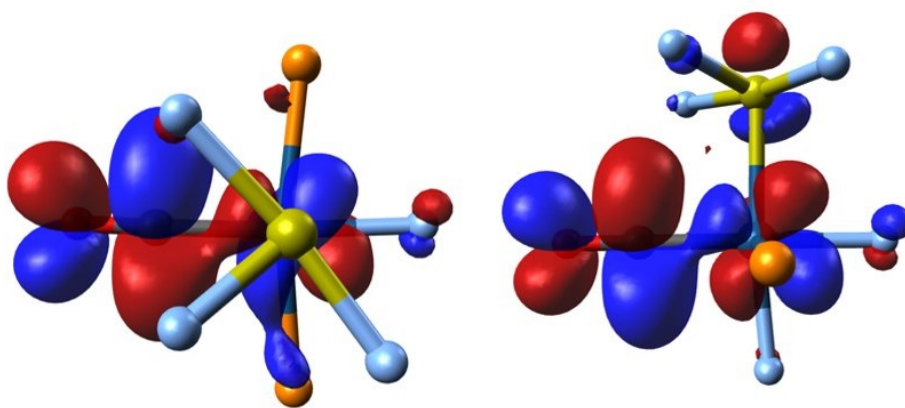
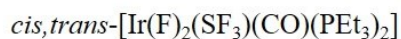
  

<i>cis,trans</i> -[Ir(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)–F(1)	1.9995	P(1)–Ir(1)–P(2)	165.13
Ir(1)–F(2)	2.0239	P(1)–Ir(1)–F(1)	87.17
Ir(1)–C(1)	1.8503	P(1)–Ir(1)–F(2)	82.63
Ir(1)–P(1)	2.4536	P(1)–Ir(1)–C(1)	94.87
Ir(1)–P(2)	2.4639	P(1)–Ir(1)–S(1)	99.18
Ir(1)–S(1)	2.3344	F(2)–Ir(1)–C(1)	177.41
C(1)–O(1)	1.1423	Ir(1)–C(1)–O(1)	179.31
S(1)–F(3)	1.7383	F(3)–S(1)–F(4)	169.99
S(1)–F(4)	1.8179	F(3)–S(1)–F(5)	86.37
S(1)–F(5)	1.6236	F(4)–S(1)–F(5)	84.18

Die Reaktionsenthalpien zeigen, dass die Bildung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et (**16**), *i*Pr) aus der Addition von SF<sub>4</sub> an *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (**4**), *i*Pr (**5**)] als exergonisch zu betrachten sind. Der Unterschied der Gibbs-Energie beider Reaktionen ist dabei gering (R = Et: Δ*G* = -139 kJ/mol; R = *i*Pr: Δ*G* = -99 kJ/mol). Somit ist die ausbleibende Addition von SF<sub>4</sub> an **5** eher auf kinetische Faktoren zurückzuführen und deckt sich mit den Ergebnissen aus den Umsetzungen von SF<sub>4</sub> mit *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>2</sub>Ph, PEtPh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, Cy).<sup>[17d]</sup> Oxidative Additionsreaktionen von elektrophilen Substraten an Vaska-ähnlichen Komplexen werden typischerweise auf Basis des d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitals des Metalls diskutiert.<sup>[60b,141]</sup> Der erhöhte sterische Anspruch der *iso*-Propylsubstituenten der Phosphanliganden könnte zu einer

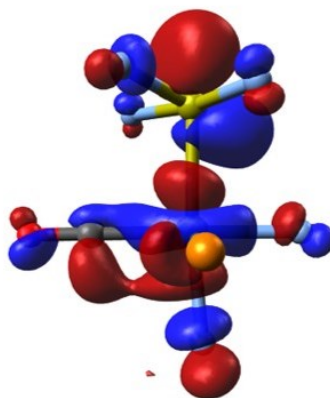
besseren Abschirmung des d<sub>z<sup>2</sup>-Orbitals am Metall führen und die Addition von SF<sub>4</sub> dadurch verhindern.</sub>

Auf Basis der geometrioptimierten Struktur von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) konnte eine Analyse der Grenzorbitale durchgeführt werden. Ausgewählte Ergebnisse dieser Analyse sind in *Abbildung 29* dargestellt. Die Gestalt des höchsten und das zweithöchst besetzten Orbitals (HOMO und HOMO-1) deuten auf das Vorliegen eines stereoaktiven Elektronenpaares am Schwefelatom hin. Analog zu *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**), besitzt das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) von **16** einen σ\*-Charakter entlang der S–M–F-Bindungsachse.<sup>[69]</sup> Dabei hat der am Metall lokalisierte Teil des Orbitals d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Charakter und besitzt zusätzlich einen geringen π\*-Anteil am CO-Liganden. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO ist mit 5.825 eV für **16** größer als im analogen Rhodium-Komplex **15** (ΔE<sub>HOMO-LUMO</sub> = 4.999 eV). In den beiden Orbitalen LUMO+2 und LUMO+4 sind zudem die beiden antibindenden π-Orbitale des Carbonylliganden von **16** sichtbar (E = -0.488 eV und -0.277 eV).

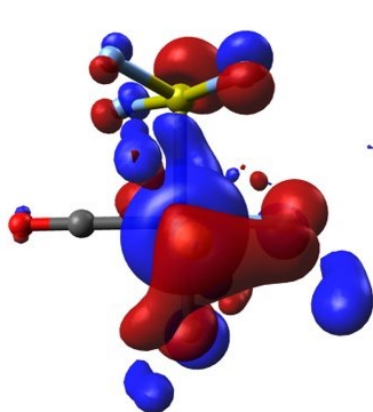


LUMO+4 / E = -0.277 eV

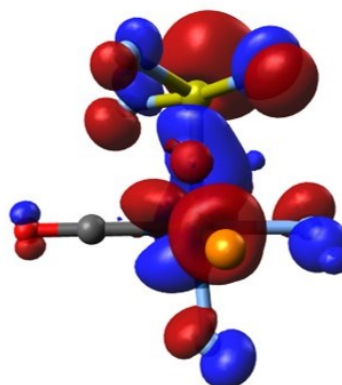
LUMO+2 / E = -0.448 eV



LUMO / E = -1.163 eV



HOMO / E = -6.988 eV

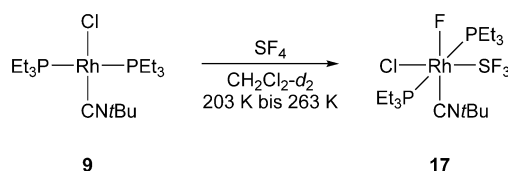


HOMO-1 / E = -7.084 eV

Abbildung 29. Ausgewählte Molekülorbitale von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (16). Isosurface Wert: 0.04. Auf die Darstellung der Ethylreste der Phosphanliganden wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Darstellung des LUMO+4 zeigt den Blick entlang der S–Ir–F-Bindungsachse, alle anderen Abbildungen sind entlang der P–Ir–P-Achse ausgerichtet.

### 4.3 Charakterisierung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**)

Bislang wurden hauptsächlich Einflüsse anionischer Liganden und Phosphanliganden auf die Addition von SF<sub>4</sub> an Rhodium- und Iridiumkomplexen untersucht, jedoch könnte auch der  $\pi$ -Akzeptorligand einen Einfluss auf die Selektivität der Addition und Stabilität der Produkte haben. In Anlehnung an die bereits bekannten Methoden, wird *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) durch die Umsetzung von *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**) mit SF<sub>4</sub> bei 243 K erhalten (Schema 26). Bei Raumtemperatur zerfällt **17** innerhalb weniger Stunden unter Bildung von F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> und SPEt<sub>3</sub>, sowie mehrerer unbekannter Rhodium-Phosphankomplexe. Auch für **17** zeigt sich ein dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala, welches auf eine pseudo trigonal-bipyramidale Anordnung der Substituenten um das Schwefelatom hindeutet.<sup>[13d,17a-d]</sup>



Schema 26. Darstellung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) durch die Addition von SF<sub>4</sub> an *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**).

Die Charakterisierung des Komplexes **17** erfolgte anhand der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischer Daten bei Temperaturen zwischen 203 K und 263 K. Zur Unterstützung der vorgeschlagenen Struktur wurden DFT-Rechnungen zur Geometrieoptimierung und Analyse der Grenzorbitale durchgeführt.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **17** werden drei Signale bei  $\delta$  = 2.16, 1.49 und 1.19 ppm in einem Integralverhältnis von 12:9:18 detektiert. Das Singulett bei  $\delta$  = 1.49 ppm ist dabei den Protonen des *tert*-Butylisonitril-Liganden zuzuordnen.<sup>[108b,142]</sup> Für die Protonen der Ethylreste der Phosphanliganden bei  $\delta$  = 2.16 und 1.49 ppm zeigt sich ein zu *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**), siehe Abschnitte 4.1 und 4.2] analoges Verhalten und somit die *trans*-ständige Anordnung der beiden Phosphanliganden zueinander.<sup>[96d,101,107d,115a,131-132]</sup>

#### 4. Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) zeigt bei 213 K das für SF<sub>3</sub>-Komplexe erwartete AB-Muster für die beiden inäquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden bei einer Verschiebung von  $\delta = 26.8$  (P<sub>a</sub>) und 21.5 ppm (P<sub>b</sub>; *Abbildung 30, oben*).<sup>[13d,17a-d]</sup> Durch die Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums als ABMXYZ<sub>2</sub>-Spinsystem (A = B = <sup>31</sup>P, M = <sup>103</sup>Rh, X = Y = Z = <sup>19</sup>F; *Abbildung 30, unten*) konnte eine Kopplung zwischen den zueinander *trans*-ständigen Phosphoratomen von 447 Hz bestimmt werden.<sup>[17c,96b,133]</sup> Für beide Phosphorzentren wird zudem eine Aufspaltung von 81 Hz beobachtet, welche durch die Kopplung zu dem Rhodiumkern in Oxidationsstufe +III hervorgerufen wird.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Aus den <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub>-Kopplungen von 35 Hz und 21 Hz lässt sich erkennen, dass beide Phosphoratome in *cis*-Position zu dem Metallfluorid angeordnet sind.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Die <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub>-Kopplungen (<sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 26 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = -1 Hz; <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 17 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 12 Hz) von stimmen mit den Beträgen der bekannten Trifluorosulfanylkomplexen überein.<sup>[17a,17c]</sup>

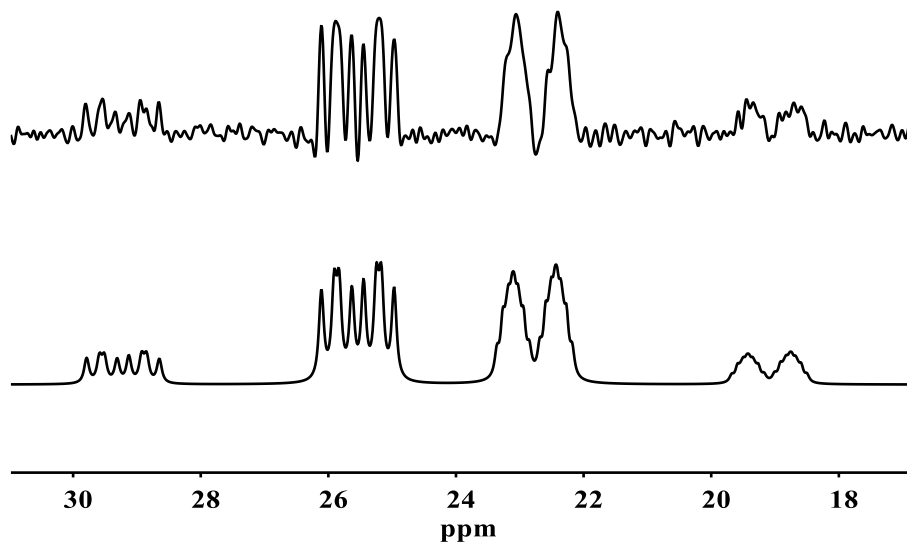


Abbildung 30. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) bei 213 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -22.60 Hz gb: 0.01. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten: P<sub>a</sub>:  $\delta = 26.841$  ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P<sub>a</sub></sub> = 80.90 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,P<sub>b</sub></sub> = 447.25 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 35.15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 25.50 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = -1.46 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = -0.77 Hz; P<sub>b</sub>:  $\delta = 21.504$  ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P<sub>b</sub></sub> = 81.01 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,P<sub>b</sub></sub> = 447.25 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 20.74 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 17.00 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 12.06 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 11.62 Hz.

Das temperaturabhängige Verhalten des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) entspricht dem bekannter Trifluorosulfanylkomplexe und resultiert aus dem dynamischen Verhalten des SF<sub>3</sub>-Liganden (Abschnitt 8.3, Abbildung 68).<sup>[13d,17b-d]</sup> Im Vergleich zu *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**; 213 K, 121.5 MHz), Ir (**16**, 213 K, 121.5 MHz)] liegt der Koaleszenzpunkt von **17** mit 263 K (121.5 MHz) deutlich höher. Bei 298 K zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **17** ein Dublett von Dubletts, hervorgerufen durch die Kopplung der äquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden zum Rhodium(III)-zentrum (<sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 82 Hz) und dem *cis*-ständigen Metallfluorid (<sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 24 Hz).<sup>[17a,17c,63c-e,67o,71a,71e,83,96b,96c,126b,131a,135]</sup>

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.4 MHz) von **17** zeigt bei 203 K vier Signale gleichen Integrals bei δ = 62.1 (F<sub>a</sub>), 45.4 (F<sub>a'</sub>), -78.6 (F<sub>b</sub>) und -375.5 ppm (F<sub>c</sub>). Das am stärksten zu hohem Feld verschobene Signal ist dem metallgebundenen Fluoratom F<sub>c</sub> zuzuordnen und weist mit einer chemischen Verschiebung von δ = -375.5 ppm auf eine *cis*-ständige Anordnung der beiden Halogenidoliganden zueinander hin.<sup>[17a-d,63c,72,83,108b,137]</sup> Typischerweise sind Fluoridoliganden in *trans*-Anordnung zu anderen Halogeniden deutlich stärker zu hohem Feld verschoben.<sup>[17b,17d,63c,71e,137]</sup> Befinden sich die Halogenidoliganden in *cis*-Position zueinander, wird für *trans*-[M(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et, M = Rh, Ir, X = Cl, Br, I; R = Ph, X = Cl) ausschließliche eine *trans*-ständige Anordnung des Fluoridoliganden zum π-Akzeptorliganden beobachtet.<sup>[17a-d]</sup> Somit ist diese Konfiguration um das Rhodiumzentrum auch für **17** anzunehmen. Das Resonanzsignal von F<sub>c</sub> spaltet zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts von Dubletts auf, wobei die größte Aufspaltung (119 Hz) aus der Kopplung des Fluoratoms zu dem Rhodiumzentrum in Oxidationsstufe +III resultiert. Ein ähnlicher Betrag wurde bereits für den Difluorido-Carbonyl-Komplex **15** (<sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 112 Hz und 110 Hz), aber auch für andere Trifluorosulfanylkomplexe erhalten.<sup>[17b]</sup> Daneben zeigt der Fluoridoligand Kopplungen zu den beiden *cis*-ständigen Phosphoratomen der Phosphanliganden von 24 Hz und 22 Hz.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Die kleinste Dublett-Aufspaltung (8 Hz) wird durch die Kopplung zu einem der schwefelgebundenen Fluorkerne hervorgerufen, jedoch kann auf Basis der NMR-spektroskopischen Daten keine genauere Zuordnung erfolgen.<sup>[13d,17c,71a,71e,143]</sup> Das Resonanzsignal bei δ = -78.6 ppm entspricht dem

---

Fluoratom F<sub>b</sub>, welches zusammen mit dem Rhodiumzentrum und dem freien Elektronenpaar die Grundfläche der trigonal-bipyramidalen Struktur um das Schwefelatom bildet.<sup>[13d,17a-d]</sup> Die Aufspaltung zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts wird durch die Kopplungen zu den apikalen Fluoratomen F<sub>a</sub> (<sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 61 Hz) und F<sub>a'</sub> (<sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 51 Hz), sowie einer <sup>3</sup>J<sub>F,P</sub>-Kopplung von 15 Hz hervorgerufen und sind gut mit den Beträgen literaturbekannter Verbindungen vergleichbar.<sup>[13d,17a-d,134-135,139]</sup> Die Fluoratome F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> nehmen die apikalen Positionen der trigonalen Bipyramide um das Schwefelatom ein und erzeugen die Resonanzsignale bei δ = 62.1 (F<sub>a</sub>) und 45.4 ppm (F<sub>a'</sub>).<sup>[13d,17a-d]</sup> Für F<sub>a'</sub> wird ein Dublett von Multipletts mit einer Kopplung von 191 Hz zu F<sub>a</sub> detektiert. Das Signal von F<sub>a</sub> bei δ = 62.1 ppm resultiert in einem Dublett von Dubletts von Dubletts von Multipletts und weist ebenfalls die entsprechende <sup>2</sup>J<sub>F<sub>a</sub>,F<sub>a'</sub></sub>-Kopplung auf. Daneben kann auch die Kopplung von F<sub>a</sub> zu F<sub>b</sub> mit 61 Hz und zu P<sub>b</sub> mit 17 Hz aufgelöst werden. Sowohl die chemische Verschiebung der Resonanzen von F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub>, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten liegen im Erwartungsbereich für SF<sub>3</sub>-Einheiten an Übergangsmetallkomplexen.<sup>[13d,17a-d]</sup> Die Resonanzsignale der schwefelgebundenen Fluoratome von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) zeigen ein temperaturabhängiges Verhalten, welches dem von *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] entspricht (*Abbildung 69, Abschnitt 8.3*). Der Koaleszenzpunkt von F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> beträgt 263 K (282.4 MHz). Da die strukturellen Zuordnungen und Rückschlüsse für **17** nur auf Basis der NMR-Spektren erfolgten, wurden DFT-Berechnungen<sup>x</sup> zur Geometrieoptimierung von **17** durchgeführt. Die geometrieoptimierten Strukturen zweier Isomere von **17** in der Gasphase sind in *Abbildung 31* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 14* angeführt. Die Bindungslängen und -winkel der berechneten Strukturen von **17** stehen im Einklang mit den Daten ähnlicher Verbindungen und zeigen eine pseudo-trigonal bipyramidale Geometrie des SF<sub>3</sub>-Liganden.<sup>[63c,71c,89,108b,140]</sup> Energetisch ist zwischen den beiden optimierten Gasphasenstrukturen keine Präferenz für eines der Isomere festzustellen (Δ(*ΔG*) = 3.33 kJ/mol). Das Isomer, welches den Fluoridoliganden in *cis*-Position zum SF<sub>3</sub>-Liganden trägt, stellt in diesem Fall die geringfügig günstigere Verbindung dar. NMR-spektroskopisch konnte kein Hinweis auf das Vorliegen dieses Isomers in Lösung erhalten werden.

---

<sup>x</sup> Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Mike Ahrens durchgeführt. Für Details siehe *Abchnitt 7.1*.



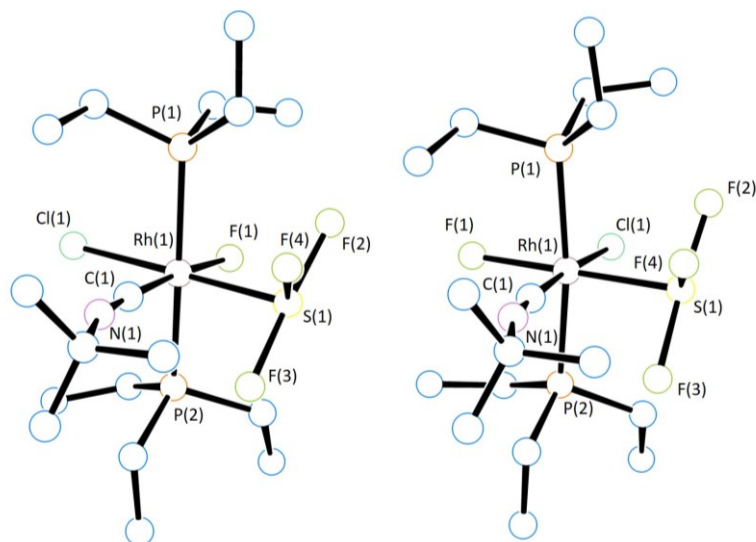


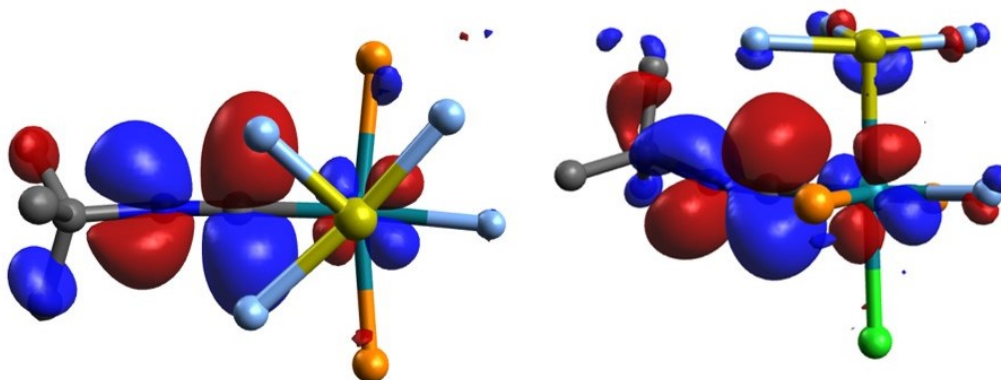
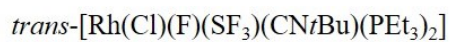
Abbildung 31. DFT-optimierte Strukturen zweier Isomere von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**). Funktional: B3LYP. Basissätze: cc-pVTZ für Ir, P, F, C, S, O und H. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Tabelle 14. Ausgewählte berechnete Bindungslängen und -winkel in der DFT-optimierten Struktur der beiden Isomere von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**).

<i>F trans CNtBu</i>		$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 4.609 \text{ eV}$	
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–F(1)	2.0065	P(1)–Rh(1)–P(2)	169.08
Rh(1)–Cl(1)	2.4071	P(1)–Rh(1)–F(1)	90.43
Rh(1)–C(1)	1.9054	P(1)–Rh(1)–Cl(1)	84.51
Rh(1)–P(1)	2.4109	P(1)–Rh(1)–C(1)	93.81
Rh(1)–P(2)	2.3969	P(1)–Rh(1)–S(1)	96.41
Rh(1)–S(1)	2.3425	F(1)–Rh(1)–C(1)	175.34
C(1)–N(1)	1.1690	Rh(1)–C(1)–N(1)	175.85
S(1)–F(2)	1.7596	F(2)–S(1)–F(3)	170.63
S(1)–F(3)	1.8504	F(2)–S(1)–F(4)	87.34
S(1)–F(4)	1.6696	F(3)–S(1)–F(4)	84.62

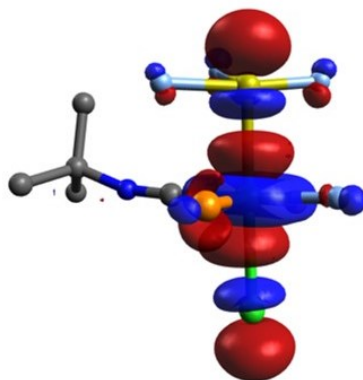
<i>Cl trans CNtBu</i>		$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 4.817 \text{ eV}$	
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–F(1)	2.0118	P(1)–Rh(1)–P(2)	169.96
Rh(1)–Cl(1)	2.4049	P(1)–Rh(1)–F(1)	83.18
Rh(1)–C(1)	1.9167	P(1)–Rh(1)–Cl(1)	91.78
Rh(1)–P(1)	2.3972	P(1)–Rh(1)–C(1)	91.78
Rh(1)–P(2)	2.3956	P(1)–Rh(1)–S(1)	97.21
Rh(1)–S(1)	2.3274	Cl(1)–Rh(1)–C(1)	179.04
C(1)–N(1)	1.1677	Rh(1)–C(1)–N(1)	174.76
S(1)–F(2)	1.7631	F(2)–S(1)–F(3)	168.87
S(1)–F(3)	1.8530	F(2)–S(1)–F(4)	85.76
S(1)–F(4)	1.6758	F(3)–S(1)–F(4)	83.84

Ausgewählte Ergebnisse der Analyse der Grenzorbitale des experimentell detektierten Isomers von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**, F *trans* CN*t*Bu) sind in *Abbildung 32* dargestellt. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO beträgt 4.609 eV und ist somit etwas geringer als der in *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**). Das LUMO zeigt, wie auch für **15** und *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) beobachtet, einen σ\*-Charakter entlang der S–M–X-Achse.<sup>[69]</sup> Die Gestalt des HOMO-1 und HOMO-3 deuten auf die Präsenz eines freien Elektronenpaares hin, wobei das Molekülorbital nicht ausschließlich am Schwefelatom lokalisiert ist. Für das LUMO+2 und das LUMO+4 wird deutlich ein π\*-Charakter zwischen dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom des Isonitrilliganden beobachtet. Energetisch liegen diese beiden Orbitale (E = -0.003 eV und 0.270 eV) etwas höher als die äquivalenten Orbitale des CO-Liganden in *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**, E = -0.690 eV und -0.575 eV).

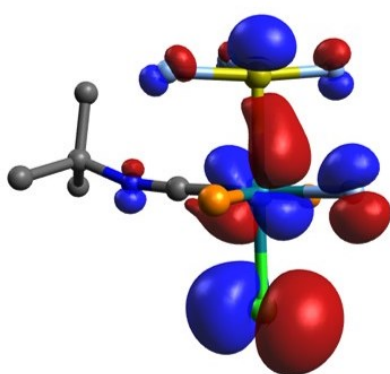


LUMO+4 / E = 0.270 eV

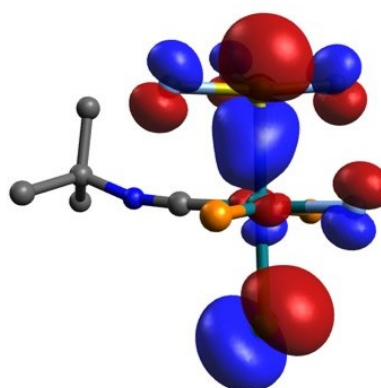
LUMO+3 / E = -0.003 eV



LUMO / E = -1.675 eV



HOMO-1 / E = -6.456 eV

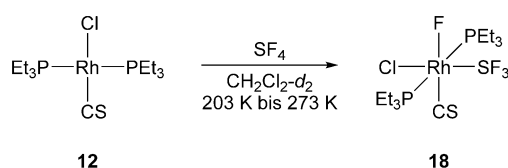


HOMO-3 / E = -6.826 eV

Abbildung 32. Ausgewählte Molekülorbitale von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**). Isosurface Wert: 0.04. Auf die Darstellung der Ethylreste der Phosphanliganden wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Darstellung des LUMO+4 zeigt den Blick entlang der S–Ir–Cl-Achse, alle anderen Abbildungen sind mit Blick auf die S–Ir–Cl-Achse ausgerichtet.

#### 4.4 Charakterisierung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**)

Auch die Darstellung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) gelingt durch die Umsetzung von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) mit SF<sub>4</sub> bei tiefen Temperaturen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>. In Lösung ist **18** unterhalb von 273 K über mehrere Wochen stabil. Bei Raumtemperatur zersetzt sich **18** innerhalb weniger Stunden unter Bildung von F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> und SPEt<sub>3</sub>, sowie mindestens drei unbekannten Rhodium(III)-Fluorido-Verbindungen. Aus dem dynamischen Verhalten von **18** auf der NMR-Zeitskala kann auf die pseudo trigonal-bipyramidale Koordination des Schwefelatoms geschlossen werden.<sup>[13d,17a-d]</sup>



Schema 27. Darstellung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) durch die Addition von SF<sub>4</sub> an *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**).

Die Charakterisierung des Komplexes **18** erfolgte anhand der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischer Daten zwischen 203 K und 273 K. Unterstützend wurden DFT-Berechnungen zur Geometrieoptimierung der vorgeschlagenen Strukturen, sowie eine Analyse der Grenzorbitale der erhaltenen Strukturen durchgeführt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **18** weist bei 203 K drei Resonanzen bei  $\delta = 2.23$ , 2.13 und 1.15 ppm auf, welche stark verbreitert vorliegen. Die überlappenden Signale bei  $\delta = 2.23$  und 2.13 ppm sind den Protonen der Methyleinheiten inäquivalenten Triethylphosphanliganden zuzuordnen und weisen in Summe ein Integralverhältnis von 2:3 zu dem Resonanzsignal bei  $\delta = 1.15$  ppm auf.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup> Für das Signal der Protonen der Methylgruppen der Phosphanliganden bei  $\delta = 1.15$  ppm wird diese Inäquivalenz nicht detektiert.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup> Bei 273 K sind die CH<sub>2</sub>-Einheiten der Phosphanliganden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ununterscheidbar. Die virtuelle Kopplung der beiden zueinander *trans*-ständigen Phosphoratome der Phosphanliganden zieht die quintettartige Struktur der Protonen der Methylgruppen von **18** nach sich.<sup>[131a,132]</sup> Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) von **18** bei 203 K zeigt das für SF<sub>3</sub>-Komplexe gewohnte AB-Muster für die beiden

inäquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden bei  $\delta = 31.8$  (P<sub>a</sub>) und 26.3 ppm (P<sub>b</sub>; *Abbildung 33, oben*).<sup>[13d,17a-d]</sup> Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch die Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) als ABMXYZ-Spinsystem bestimmt (A = B = <sup>31</sup>P, M = <sup>103</sup>Rh, W = X = Y = Z = <sup>19</sup>F; *Abbildung 33, unten*). Neben der Kopplung der zueinander *trans*-ständigen Phosphanliganden (<sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 418 Hz) ist daraus auch die Aufspaltung durch die Kopplung der Phosphorkerne zu einem Rhodiumzentrum in der Oxidationsstufe +III ersichtlich (<sup>1</sup>J<sub>Rh,P<sub>a</sub></sub> = 79 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P<sub>b</sub></sub> = 82 Hz).<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Der zu beiden Phosphorzentren *cis*-ständige Fluoridoligand zieht eine Aufspaltung von 31 Hz (P<sub>a</sub>) und 29 Hz (P<sub>b</sub>) nach sich.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Für die Kopplungen zu den schwefelgebundenen Fluoratomen ist das zuvor beschriebene Muster zu beobachten, wobei für P<sub>a</sub> Beträge von 31 Hz, 3 Hz und 2 Hz und für P<sub>b</sub> 14 Hz, 14 Hz und 5 Hz erhalten wurden.<sup>[13d,17c,134-135,139]</sup>

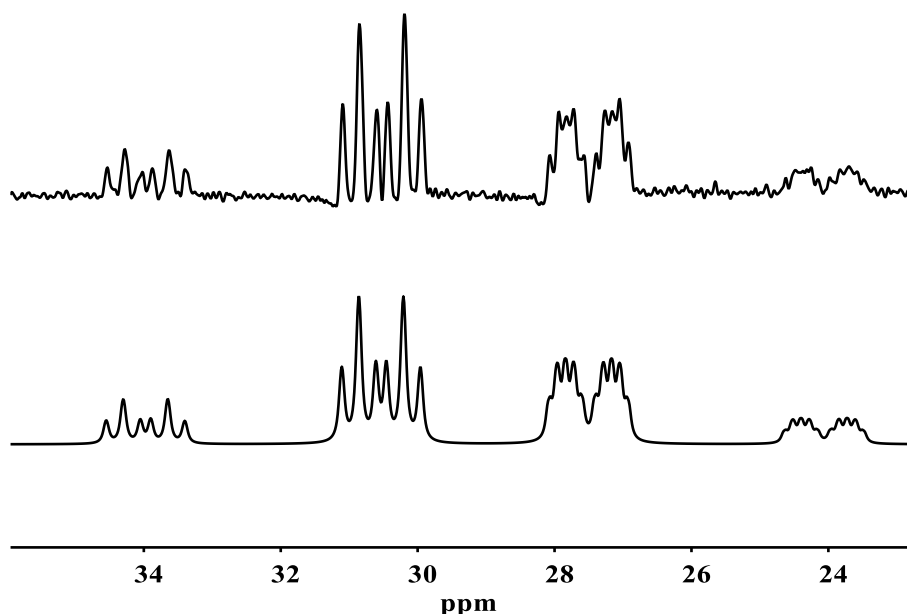


Abbildung 33. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) bei 203 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -9.80 Hz, gb: 0.03. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten: P<sub>a</sub>:  $\delta = 31.759$  ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P<sub>a</sub></sub> = 78.80 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,P<sub>b</sub></sub> = 418.16 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 31.22 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 30.69 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 2.60 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 2.06 Hz; P<sub>b</sub>:  $\delta = 26.280$  ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P<sub>b</sub></sub> = 82.07 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,P<sub>b</sub></sub> = 418.16 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 29.34 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 14.15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 14.31 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 5.00 Hz.

Das temperaturabhängige Verhalten des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums von **18** entspricht dem von *cis,trans*-[M(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] und

den literaturbekannten Beispielen (*Abschnitt 8.3, Abbildung 70*).<sup>[13d,17a-d]</sup> Die Koaleszenztemperatur von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) liegt bei 253 K (121.5 MHz) und damit tiefer als die Koaleszenztemperatur von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**).

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.4 MHz) des Trifluorosulfanylkomplex **18** weist bei 203 K vier Resonanzen gleicher Intensität bei  $\delta = 65.3$  (F<sub>a</sub>), 46.1 (F<sub>a'</sub>), -78.1 (F<sub>b</sub>) und -351.0 ppm (F<sub>c</sub>) auf. Das am weitesten zu hohem Feld verschobene Signal liegt im charakteristischen Bereich für Fluoridoliganden an Rhodium(III)-Zentren.<sup>[17a-d]</sup> Wie bereits am Beispiel von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) gezeigt, deutet die chemische Verschiebung auf eine *cis*-ständige Anordnung der beiden Halogenidoliganden zueinander hin.<sup>[17a-d,63c,72,83,108b,137]</sup> Typischerweise sind Fluoridoliganden in *trans*-Anordnung zu anderen Halogeniden deutlich stärker zu hohem Feld verschoben.<sup>[17b,17d,63c,71e,137]</sup> Befinden sich die Halogenidoliganden in *cis*-Position zueinander, wird für *trans*-[M(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et, M = Rh, Ir, X = Cl, Br, I; R = Ph, X = Cl) ausschließliche eine *trans*-ständige Anordnung des Fluoridoliganden zum  $\pi$ -Akzeptorliganden beobachtet.<sup>[17a-d]</sup> Somit ist auch für den Thiocarbonylkomplex **18** die *cis*-ständige Anordnung der beiden Halogenide zueinander und eine *trans*-ständige Anordnung des Fluorids zum CS-Liganden anzunehmen. Der Betrag der <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub>-Kopplung ist mit 79 Hz verhältnismäßig gering und liegt lediglich 20-30 Hz über den Beträgen bekannter Rhodium(I)-Fluorido-Komplexe.<sup>[63d,63e,67o,69]</sup> Die Differenz der <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub>-Kopplungskonstanten zwischen *trans*-[Rh(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = I, Br, Cl, F (**15**)] und *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] stimmt jedoch mit der zwischen **18** und *trans*-[Rh(F)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) überein ( $\Delta^1 J_{Rh,F} \approx 60-70$  Hz).<sup>[17b,69]</sup> Eine weitere Dublett-Aufspaltung von 29 Hz wird durch die Kopplung des Fluoridoliganden zu den beiden *cis*-ständigen, äquivalenten Phosphoratomen der Phosphanliganden hervorgerufen.<sup>[17c,63c-e,67o,69,71a,71e,83]</sup> Die schwächste Kopplung zu einem der schwefelgebundenen Fluoratomen von 8 Hz kann aufgrund der fehlenden Auflösung nicht näher zugeordnet werden, liegt aber im charakteristischen Bereich für Beträge von <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub>-Kopplungen.<sup>[13d,17c,71a,71e,143]</sup>

Die drei Resonanzen bei  $\delta = 65.3$  (F<sub>a</sub>), 46.1 (F<sub>a'</sub>) und -78.1 ppm (F<sub>b</sub>) repräsentieren die schwefelgebundenen Fluoratome, wobei F<sub>b</sub> in der Grundfläche

---

der trigonalen Bipyramide zu finden ist.<sup>[13d,17a-d]</sup> Die Fluoratome F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> nehmen wiederum die apikalen Positionen ein. Typischerweise spaltet das Resonanzsignal für F<sub>b</sub> ( $\delta$  = -78.1 ppm) in ein Dublett von Dubletts von Dubletts von Multipletts auf. Die Beträge der <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub>-Kopplungen zu F<sub>a</sub> (64 Hz) und F<sub>a'</sub> (66 Hz) stimmen dabei gut mit den Beträgen bekannter Verbindungen überein.<sup>[13d,17a-d]</sup> Mit Hilfe der Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums kann die Dublett-Aufspaltung von 14 Hz der Kopplung des Fluoratoms F<sub>b</sub> zum Phosphorzentrum P<sub>b</sub> zugeordnet werden (*Abbildung 33*). Das Resonanzsignal von F<sub>a'</sub> ( $\delta$  = 46.1 ppm) wird zu einem Dublett von Dubletts von Multipletts aufgespalten, wobei neben der zuvor genannten Kopplung zu F<sub>b</sub> (<sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 66 Hz) auch eine Kopplung zu F<sub>a</sub> von 195 Hz detektiert wird. Diese liegt im typischen Bereich für die Kopplung apikaler Fluoratome von SF<sub>3</sub>-Liganden.<sup>[17a-d]</sup> Das Dublett von Dubletts von Dubletts von Multipletts für F<sub>a</sub> ( $\delta$  = 65.3 ppm) wird durch die Kopplung zu F<sub>a'</sub> (<sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 195 Hz)<sup>[17a-d]</sup> und F<sub>b</sub> (<sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 69 Hz)<sup>[17a-d]</sup>, sowie einem der Phosphoratome der Phosphanliganden (<sup>3</sup>J<sub>F,P</sub> = 19 Hz)<sup>[13d,17c,134-135,139]</sup> hervorgerufen. Das typische dynamische Verhalten des Trifluorosulfanylliganden wird in den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) ebenfalls beobachtet (*Abschnitt 8.3*, *Abbildung 71*).<sup>[13d,17a-d]</sup> Der Koaleszenzpunkt von F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> liegt mit 273 K (282.4 MHz) etwa 10 K über dem von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**).

Da die absolute Konfiguration der Liganden um das Rhodiumzentrum von **18** aus den NMR-spektroskopischen Daten lediglich durch den Vergleich der chemischen Verschiebung des Fluoridoliganden vorgenommen werden kann, wurden DFT Berechnungen<sup>x</sup> zu den beiden möglichen Isomeren (F *trans* CS vs. Cl *trans* CS) durchgeführt. Die geometrieoptimierten Strukturen der beiden Isomere von **18** in der Gasphase sind in *Abbildung 34* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 15* angeführt.

---

<sup>x</sup> Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Mike Ahrens durchgeführt. Für Details siehe *Abschnitt 7.1*.

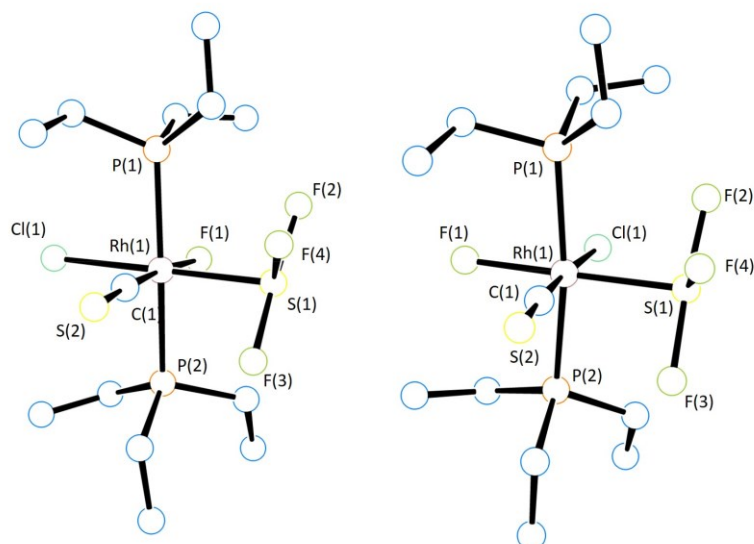


Abbildung 34. DFT-optimierte Strukturen zweier Isomere von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**). Funktional: B3LYP. Basissätze: cc-pVTZ für Ir, P, F, C, S und H. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die Bindungslängen und -winkel der berechneten Strukturen von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) stehen im Einklang mit den Daten ähnlicher Verbindungen und besitzen eine pseudo-trigonal bipyramidale Geometrie des SF<sub>3</sub>-Liganden.<sup>[63c,71c,89,108b,140]</sup> Die beiden Isomere unterscheiden sich energetisch nur geringfügig, wobei das Isomer mit *trans*-ständiger Anordnung von Fluorido- und Thiocarbonylligand um 1.56 kJ/mol günstiger ist. Bei der bevorzugten Struktur handelt es sich um die NMR-spektroskopisch detektierte Verbindung.



#### 4. Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

Tabelle 15. Ausgewählte berechnete Bindungslängen und -winkel in der DFT-optimierten Struktur der beiden Isomere von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**).

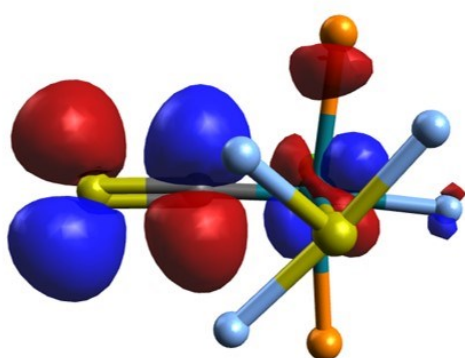
<i>F trans CS</i>		$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 4.414 \text{ eV}$	
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–F(1)	2.0063	P(1)–Rh(1)–P(2)	167.88
Rh(1)–Cl(1)	2.4068	P(1)–Rh(1)–F(1)	89.21
Rh(1)–C(1)	1.8278	P(1)–Rh(1)–Cl(1)	84.48
Rh(1)–P(1)	2.4247	P(1)–Rh(1)–C(1)	95.06
Rh(1)–P(2)	2.4152	P(1)–Rh(1)–S(1)	96.20
Rh(1)–S(1)	2.3650	F(1)–Rh(1)–C(1)	175.61
C(1)–S(2)	1.5499	Rh(1)–C(1)–S(2)	177.23
S(1)–F(2)	1.7676	F(2)–S(1)–F(3)	171.55
S(1)–F(3)	1.8115	F(2)–S(1)–F(4)	86.92
S(1)–F(4)	1.6604	F(3)–S(1)–F(4)	85.55

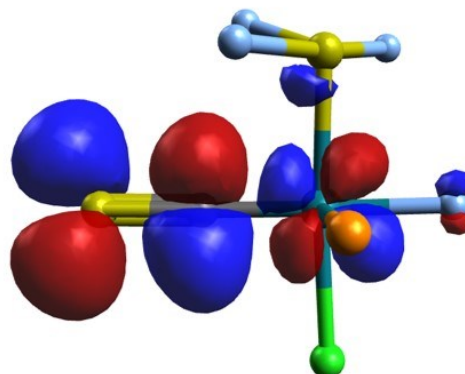
<i>Cl trans CS</i>		$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 4.243 \text{ eV}$	
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–F(1)	2.0070	P(1)–Rh(1)–P(2)	169.01
Rh(1)–Cl(1)	2.4170	P(1)–Rh(1)–F(1)	83.24
Rh(1)–C(1)	1.8350	P(1)–Rh(1)–Cl(1)	90.66
Rh(1)–P(1)	2.4130	P(1)–Rh(1)–C(1)	92.70
Rh(1)–P(2)	2.4115	P(1)–Rh(1)–S(1)	97.25
Rh(1)–S(1)	2.3476	Cl(1)–Rh(1)–C(1)	176.33
C(1)–S(2)	1.5491	Rh(1)–C(1)–S(2)	177.40
S(1)–F(2)	1.7714	F(2)–S(1)–F(3)	170.03
S(1)–F(3)	1.8150	F(2)–S(1)–F(4)	85.59
S(1)–F(4)	1.6645	F(3)–S(1)–F(4)	84.86

Ausgewählte Ergebnisse der Analyse der Grenzorbitale des experimentell detektierten Isomers von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**, *F trans CS*) sind in *Abbildung 35* dargestellt. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO beträgt 4.414 eV und ist somit etwas geringer als der in *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) und *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**). Die Gestalt des HOMO-2 des Thiocarbonylkomplexes **18** deutet auf das Vorliegen eines freien Elektronenpaares am SF<sub>3</sub>-Liganden hin. Zusätzlich zeigen alle eine Überlappung des am Schwefel lokalisierten Orbitals mit den d-Orbitalen des Zentralmetalls. Das LUMO ähnelt den LUMOs der zuvor beschriebenen SF<sub>3</sub>-Komplexe und weist ebenfalls einen  $\sigma^*$ -Charakter entlang der S–Rh–Cl-Achse auf. Der am Metall lokalisierte Teil des Orbitals besitzt zudem  $d_z^2$ -Charakter. Die  $\pi^*$ -Orbitale des  $\pi$ -Akzeptorliganden

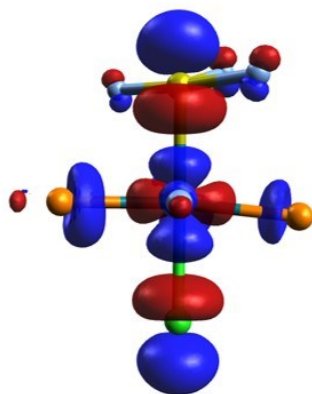
(LUMO+1 und LUMO+2) sind nahezu gleichmäßig zwischen Kohlenstoff- und Schwefelatom verteilt. In den Komplexen *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) und *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] sind die äquivalenten Orbitale stärker am Kohlenstoffatom des  $\pi$ -Akzeptors lokalisiert und verdeutlichen somit die höhere  $\pi$ -Basizität des Thiocarbonylliganden.<sup>[125a]</sup> Auch die energetische Lage der unbesetzten Orbitale, welche  $\pi^*$ -Charakter entlang der M–C–R-Achse (R = O, S, N*t*Bu) besitzen, deuten auf diese Charakteristik hin und sind für *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) etwa 1.5-2 eV energieärmer.



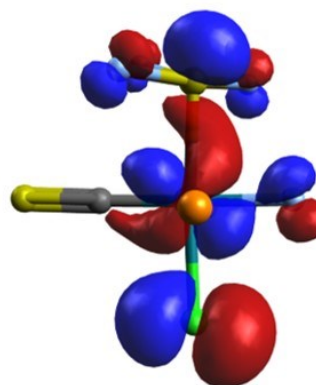
LUMO+2 / E = -2.2039 eV



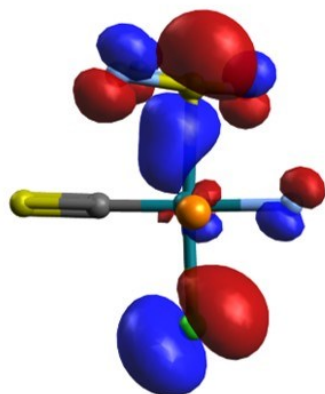
LUMO+1 / E = -2.085 eV



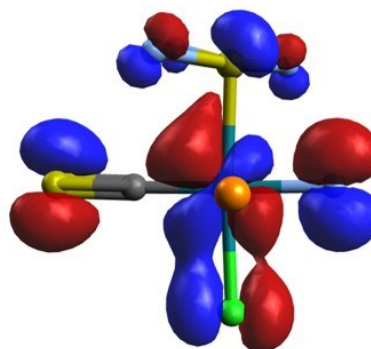
LUMO / E = -2.195 eV



HOMO-1 / E = -6.887 eV



HOMO-2 / E = -7.078 eV

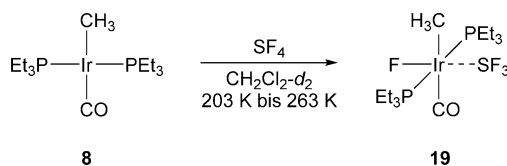


HOMO-5 / E = -7.662 eV

Abbildung 35. Ausgewählte Molekülorbitale von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**). Isosurface Wert: 0.04. Auf die Darstellung der Ethylreste der Phosphanliganden wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Darstellung des LUMO+2 zeigt den Blick entlang der S-Rh-Cl-Achse und die des LUMOs entlang der F-Rh-C-S-Achse. Alle anderen Abbildungen sind entlang der P-Rh-P-Achse ausgerichtet.

#### 4.5 Umsetzung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) mit SF<sub>4</sub>

In vorangegangenen Studien lag der Fokus vor allem auf (Pseudo)Halogeniden an der Position des anionischen Liganden der Edukt Komplexe.<sup>[17a-d]</sup> Alternativ könnten Alkyliliganden in ihrer Eigenschaft als σ-Donor Reaktivität und Dynamik der gebildeten SF<sub>3</sub>-Komplexe beeinflussen. Der Methyliligand zeichnet sich beispielsweise durch den geringen sterischen Anspruch aus und stellt eine weitere NMR-aktive Sonde im Komplex dar, welche sowohl mittels <sup>1</sup>H-, als auch <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden kann. Die Umsetzung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) mit SF<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> zeigt einen Farbwechsel von tief gelb zu schwach grünlich nach dem Auftauen der Reaktionslösung, wobei *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) gebildet wird (Schema 28). Neben den Signalen für **19** zeigt das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum mindestens eine weitere unbekannte Verbindung (8 %), welche jedoch keine identifizierbaren Resonanzsignale im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, sowie <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liefert. Anhand der im Folgenden vorgestellten Ergebnisse kann die Struktur von **19** nicht eindeutig aufgeklärt werden, jedoch werden die Strukturvorschläge durch die in *Abschnitt 5.1* diskutierten Ergebnisse gestützt.



Schema 28. Darstellung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) durch die Addition von SF<sub>4</sub> an *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**).

Die Charakterisierung des Methylkomplexes **19** erfolgte mittels <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie zwischen 203 K und 298 K. Zur Unterstützung der vorgeschlagenen Struktur wurden DFT-Rechnungen zur Geometrieoptimierung und zur Analyse der Grenzorbitale durchgeführt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **19** bei 243 K zeigt drei Signale bei δ = 2.05, 1.13 und 0.89 ppm in einem Integralverhältnis von 4:6:1. Dem iridiumgebundenen Methyliliganden ist das Dublett von Triplets bei δ = 0.89 ppm zuzuordnen.<sup>[94a,95a,144]</sup> Unter Entkopplung der <sup>31</sup>P-Domäne bei δ = -6.3 ppm vereinfacht sich das Signal zu einem Dublett und lässt die <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub>-Kopplung von

8.2 Hz erkennen. Wird hingegen die <sup>19</sup>F-Domäne bei  $\delta = -398.3$  ppm entkoppelt, vereinfacht sich das Signal des Methylliganden zu einem Triplett mit einer <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>-Kopplung von 7.4 Hz. Die Resonanzen bei  $\delta = 2.05$  und 1.13 ppm repräsentieren die Protonen der Ethylreste der Phosphanliganden.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup> Auch für *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) lässt sich die virtuelle Kopplung der Phosphorkerne am Aufspaltungsmuster der Methylen- und Methylgruppen der Phosphanliganden und somit deren *trans*-ständige Anordnung zueinander erkennen.<sup>[131a,132]</sup>

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) des Methylkomplex **19** bei 203 K zeigt ein Dublett bei einer Verschiebung von  $\delta = -6.3$  ppm mit einer Aufspaltung von 29 Hz, welche durch die Kopplung der beiden Phosphoratome der Phosphanliganden zum *cis*-ständigen Fluoridoliganden hervorgerufen wird.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Im Bereich zwischen 203 K und 298 K liefert das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum keine Hinweise auf ein dynamisches Verhalten für **19** und unterscheidet sich damit von allen bislang synthetisierten SF<sub>3</sub>-Komplexen.<sup>[13d,17a-d]</sup>

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.5 MHz) bei 243 K können **19** zwei Resonanzsignale bei  $\delta = 44$  und  $-398.3$  ppm zugeordnet werden. Das Signal bei  $\delta = -398.3$  ppm entspricht dem Fluoridoliganden und zeigt eine Triplett Aufspaltung aus der Kopplung zu den beiden äquivalenten Phosphoratomen der Phosphanliganden in *cis*-Position. Eine solch starke Abschirmung wurde bislang nur in Isomeren von SF<sub>3</sub>-Komplexen beobachtet, welche den Fluoridoliganden *cis*-ständig zum Carbonylliganden und *trans*-ständig zu einem Halogen tragen.<sup>[17b,17d]</sup> Das stark verbreiterte Signal bei  $\delta = 44$  ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 3620$  Hz) liegt im charakteristischen Bereich für schwefelgebundene Fluoratome, jedoch ist aufgrund der Breite des Signals keine zuverlässige Integration möglich. Bei tieferer Temperatur (203 K) ist das Resonanzsignal von der Basislinie ununterscheidbar, wohingegen bei höherer Temperatur (273 K) eine geringere Halbwertsbreite ( $\Delta\nu_{1/2} = 2200$  Hz) beobachtet wird.

Der Methylkomplex **19** zeigt somit ein anderes Verhalten auf der NMR-Zeitskala im Vergleich zu den bekannten SF<sub>3</sub>-Komplexen. Dabei ist zum einen denkbar, dass die  $\sigma$ -Donoreigenschaften des Methylliganden ausreichen, um den Austausch der Substituenten am Schwefelatom stark zu beschleunigen. In diesem

---

Fall wäre im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum jedoch ein gemittelttes Resonanzsignal der schwefelgebundenen Fluoratome der SF<sub>3</sub>-Einheit bei etwa  $\delta = 20$  ppm zu erwarten. Daneben kann auch die Bildung einer ionischen Verbindung nicht ausgeschlossen werden, da die NMR-spektroskopischen Daten von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) sowohl mit den Literaturwerten für das [SF<sub>3</sub><sup>+</sup>]-Kation<sup>[145]</sup>, als auch für das [SF<sub>3</sub><sup>-</sup>]-Anion<sup>[146]</sup> vereinbar sind. Aufgrund der in *Abschnitt 5.1* diskutierten Reaktivitätsstudien ist von der Präsenz einer SF<sub>3</sub>-Einheit in der Umsetzung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) mit SF<sub>4</sub> auszugehen.

Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (75.5 MHz) von **19** zeigt vier Resonanzen bei  $\delta = 171.6$ , 13.8, 7.4 und -5.8 ppm. Für das Kohlenstoffatom des Methyl­liganden wird ein Dublett von Triplets bei  $\delta = -5.8$  ppm detektiert, welches aus der Kopplung des Kohlenstoffatoms mit dem *cis*-ständigen Fluoratom (<sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 14 Hz) und den beiden *cis*-ständigen, äquivalenten Phosphorzentren der Phosphanliganden (<sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 7 Hz) resultiert.<sup>[71-72,96]</sup> Das virtuelle Triplett bei  $\delta = 13.8$  ppm und das Singulett bei  $\delta = 7.4$  ppm können den Kohlenstoffatomen der Phosphanliganden zugeordnet werden.<sup>[85]</sup> Für das Kohlenstoffatom der Carbonyleinheit wird bei  $\delta = 171.6$  ppm ein Dublett von Triplets mit charakteristischen Kopplungen zu *cis*-ständigen Fluor- (<sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 11 Hz) bzw. Phosphorkernen (<sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 7 Hz) detektiert.<sup>[71-72,96]</sup> In den <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC- und HMQC-Spektren von **19** ist neben den erwarteten Signalen der Ethyl- und Methylgruppen auch eine Korrelation der Protonen des Methyl­liganden mit dem Carbonylkohlenstoff enthalten.

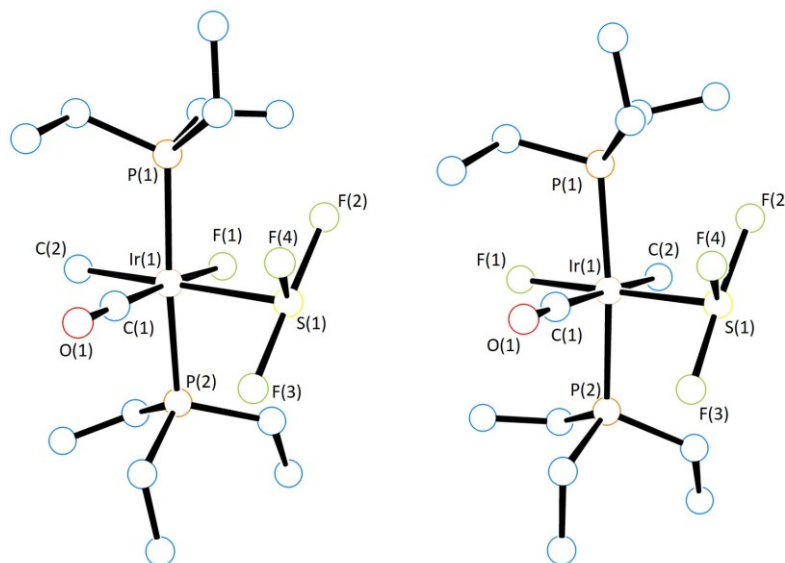


Abbildung 36. DFT-optimierte Strukturen zweier Isomere von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**). Funktional: B3LYP. Basissätze: cc-pVTZ für Ir, P, F, C, O und H. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Zur Verifizierung der Struktur aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden DFT-Berechnungen<sup>x</sup> zur Optimierung der Geometrie von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) durchgeführt. Die Minimumstrukturen der beiden untersuchten Isomere von **19** in der Gasphase sind in *Abbildung 36* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 16* angeführt. Auch für **19** zeigt sich eine pseudo trigonal-bipyramidale Koordination des Schwefelatoms, wobei die Bindungslängen und -winkel mit vergleichbaren Systemen übereinstimmen.<sup>[63c,71c,89,108b,140]</sup> Anhand der optimierten Strukturen lässt sich eine leichte Präferenz für eine *trans*-ständige Anordnung von Fluorido- und Carbonylliganden beobachten ( $\Delta(\Delta G) = 10.49$  kJ/mol) und steht damit im Widerspruch zu den Ergebnissen der NMR-Spektren.

<sup>x</sup> Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Mike Ahrens durchgeführt. Für Details siehe *Abschnitt 7.1*.

#### 4. Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

Tabelle 16. Ausgewählte berechnete Bindungslängen und -winkel in der DFT-optimierten Struktur der beiden Isomere von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**).

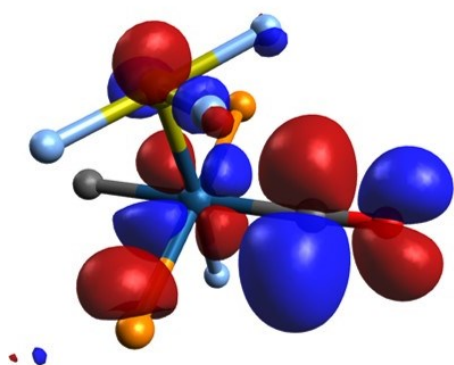
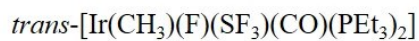
<i>F trans CO</i>		$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 5.519 \text{ eV}$	
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)–F(1)	2.0202	P(1)–Ir(1)–P(2)	169.14
Ir(1)–C(1)	1.8392	P(1)–Ir(1)–F(1)	88.28
Ir(1)–C(2)	2.1209	P(1)–Ir(1)–C(1)	95.37
Ir(1)–P(1)	2.4105	P(1)–Ir(1)–C(2)	86.85
Ir(1)–P(2)	2.4080	P(1)–Ir(1)–S(1)	94.45
Ir(1)–S(1)	2.4870	F(1)–Ir(1)–C(1)	176.20
C(1)–O(1)	1.1545	Ir(1)–C(1)–O(1)	177.94
S(1)–F(2)	1.7865	F(2)–S(1)–F(3)	173.03
S(1)–F(3)	1.8336	F(2)–S(1)–F(4)	87.61
S(1)–F(4)	1.6687	F(3)–S(1)–F(4)	85.90

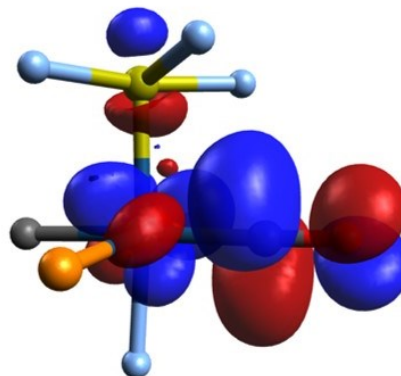
<i>CH<sub>3</sub> trans CO</i>		$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 5.939 \text{ eV}$	
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)–F(1)	2.0467	P(1)–Ir(1)–P(2)	169.90
Ir(1)–C(1)	1.9471	P(1)–Ir(1)–F(1)	83.22
Ir(1)–C(2)	2.1335	P(1)–Ir(1)–C(1)	92.48
Ir(1)–P(1)	2.4059	P(1)–Ir(1)–C(2)	88.91
Ir(1)–P(2)	2.3952	P(1)–Ir(1)–S(1)	97.20
Ir(1)–S(1)	2.2984	C(2)–Ir(1)–C(1)	177.27
C(1)–O(1)	1.1466	Ir(1)–C(1)–O(1)	177.58
S(1)–F(2)	1.7968	F(2)–S(1)–F(3)	169.52
S(1)–F(3)	1.8274	F(2)–S(1)–F(4)	85.79
S(1)–F(4)	1.6716	F(3)–S(1)–F(4)	84.92

Ausgewählte Ergebnisse der Analyse der Grenzorbitale des experimentell detektierten Isomers von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**, CH<sub>3</sub> *trans* CO) sind in *Abbildung 37* dargestellt. Der Abstand zwischen HOMO und LUMO beträgt 5.939 eV und ist somit etwas größer als der in *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**). Die Form des HOMOs, HOMO-1 und HOMO-3 deuten auf das Vorliegen eines freien Elektronenpaares hin. Für den Methylkomplex **19** weisen LUMO und LUMO+1 einen  $\sigma$ -antibindenden Charakter entlang der S–Ir–F-Achse auf, jedoch ist ein signifikanter Beitrag der Orbitale am Schwefelatom zu beobachten. Ein  $\pi^*$ -Charakter unter Beteiligung des  $\pi$ -Akzeptorligand ist im LUMO+2 und LUMO+3 zu finden, wobei die energetische Lage und Form der Orbitale mit der in *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] vergleichbar ist.

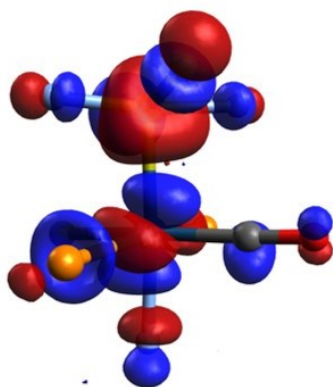




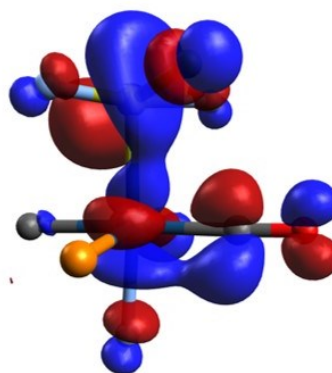
LUMO+3 / E = -0.326 eV



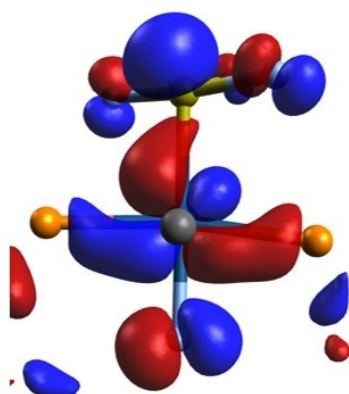
LUMO+2 / E = -0.416 eV



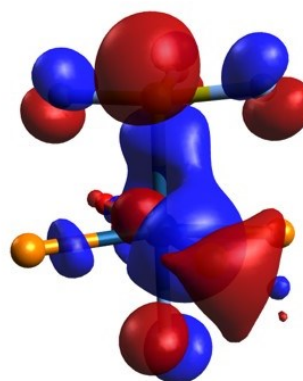
LUMO+1 / E = -0.679 eV



LUMO / E = -0.939 eV



HOMO / E = -6.811 eV



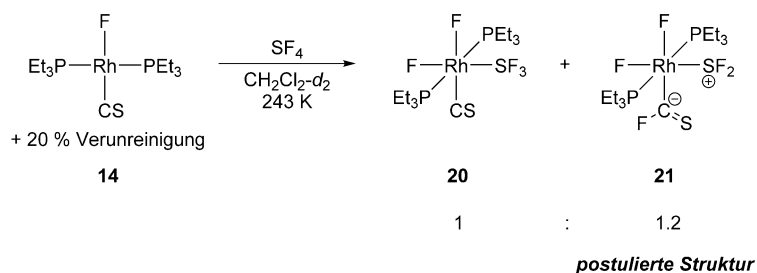
HOMO-3 / E = -7.116 eV

Abbildung 37. Ausgewählte Molekülorbitale von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**). Isosurface Wert: 0.04. Auf die Darstellung der Ethylreste der Phosphanliganden wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

#### 4.6 Testreaktionen von *trans*-[RhF(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) und *trans*-[Rh(F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**) mit SF<sub>4</sub>

Auch wenn es nicht möglich war, *trans*-[Rh(F)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) und *trans*-[Rh(F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**) in reiner Form zu erhalten, wurden die Mischungen (20% und 4% Verunreinigung auf Basis des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums) mit SF<sub>4</sub> umgesetzt, um erste Hinweise auf den Effekt des π-Akzeptorliganden im Vergleich mit dem unter *Abschnitt 4.1* vorgestellten Difluoridokomplex *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) zu erhalten.

Die Umsetzung von **14** mit SF<sub>4</sub> bei 243 K resultiert in der Bildung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**20**) und einem weiteren Rhodium(III)-Difluorido-Komplex (**21**) in einem Integralverhältnis von 1:1.2 (*Schema 29*). Der Komplex **21** kann nicht eindeutig identifiziert werden, wobei die NMR-spektroskopischen Daten mit *cis,trans*-[Rh<sup>III</sup>(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>){C(F)=S}(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] im Einklang stehen. Ein dynamisches Verhalten entsprechend bekannter SF<sub>3</sub>-Komplexe konnte nur für den Trifluorosulfanylkomplex **20** beobachtet werden.<sup>[13d,17a-d]</sup> Die beiden Komplexe stehen in einem Gleichgewicht, wobei sich das Integralverhältnis der beiden Verbindungen bei Temperaturerniedrigung zugunsten von **20** ändert (1:0.6 bei 203 K, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum).



Schema 29. Umsetzung von SF<sub>4</sub> mit der Produktmischung aus der Darstellung von *trans*-[Rh(F)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**).

Die Charakterisierung des SF<sub>3</sub>-Komplex **20** erfolgte anhand der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Daten zwischen 203 K und 243 K. Für **20** wird im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) der Reaktionsmischung bei 243 K ein Resonanzsignal  $\delta = 34.6$  ppm detektiert. Das Signal spaltet zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts von Tripletts von Dubletts auf, was durch die Simulation des Spektrums entsprechend verifiziert wurde. Die <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub>-Kopplung von 84 Hz liegt im

charakteristischen Bereich für Vaska-ähnliche Rhodiumkomplexe in der Oxidationsstufe +III.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Aufgrund der Linienbreite des Signals lässt sich der Betrag der Kopplung der Phosphoratome zu den beiden *cis*-ständigen Fluoridoliganden nicht exakt ermitteln. Mit Beträgen zwischen 24 Hz und 30 Hz liegen jedoch beide im charakteristischen Bereich von <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub>-Aufspaltungen.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Auch die Kopplungen zu den schwefelgebundenen Fluoratomen (5 Hz bzw. 17 Hz) konnten nur durch die Simulation des Resonanzsignals erhalten werden.<sup>[13d,17c,134-135,139]</sup>

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.4 MHz) bei 243 K zeigt für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**20**) vier Resonanzen bei δ = 60.7 (F<sub>a</sub>+F<sub>a'</sub>), -77.4 (F<sub>b</sub>), -329.8 (F<sub>c</sub>) und -369.0 ppm (F<sub>d</sub>) in einem Integralverhältnis von 2:1:1:1. Die am weitesten zu hohem Feld verschobenen Signale sind den beiden rhodiumgebundenen Fluoratomen F<sub>c</sub> und F<sub>d</sub> zuzuordnen.<sup>[17g,67k,108b,136,147]</sup> Analog der Carbonyl-Komplexe *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)], nimmt F<sub>c</sub> die *trans*- und F<sub>d</sub> die *cis*-ständige Position bezüglich des π-Akzeptorliganden ein. Das Resonanzsignal bei δ = -369.0 ppm spaltet dabei zu einem Dublett von Dublett von Triplets auf, was aus der Kopplung zu dem *cis*-ständigen Fluorkern F<sub>c</sub> (<sup>2</sup>J<sub>F<sub>c</sub>,F<sub>d</sub></sub> = 129 Hz), dem Rhodiumzentrum in der Oxidationsstufe +III (<sup>1</sup>J<sub>Rh,F<sub>d</sub></sub> = 129 Hz) und den beiden *cis*-ständigen Phosphorzentren der Phosphanliganden (<sup>2</sup>J<sub>P,F<sub>d</sub></sub> = 25 Hz) resultiert. Alle Kopplungskonstanten liegen im Bereich literaturbekannter bzw. in dieser Arbeit vorgestellter Verbindungen.<sup>[17a,17c,63c-e,67o,71a,71e,72,83,108b,137]</sup> Für F<sub>d</sub> wird ein Dublett von Dubletts von Triplets bei δ = -329.8 ppm mit ähnlichen Beträgen für die entsprechenden Kopplungskonstanten (<sup>1</sup>J<sub>Rh,F<sub>c</sub></sub> = 75 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F<sub>c</sub>,F<sub>d</sub></sub> = 129 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F<sub>c</sub></sub> = 27 Hz) detektiert. Betrachtet man die Beträge der <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub>-Kopplungskonstanten von F<sub>c</sub> und F<sub>d</sub>, so zeigt sich eine schwächere Kopplung für den Fluoridoliganden in *trans*-Position zum Thiocarbonylliganden. Ein solch deutlicher Unterschied wird im analogen Carbonylkomplex *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F<sub>c</sub></sub> = 111 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F<sub>d</sub></sub> = 105 Hz) nicht beobachtet. Für *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F<sub>d</sub></sub> = 79 Hz) zeigt sich jedoch ebenfalls eine verhältnismäßig kleiner Betrag für die <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub>-Aufspaltung des Fluoridoliganden in *trans*-Anordnung zum π-Akzeptor. Im <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-NMR-Spektrum wird eine Korrelation der beiden Fluoridoliganden beobachtet.

---

Den schwefelgebundenen Fluoratomen von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**20**) können die Resonanzen bei  $\delta = 60.7$  (F<sub>a</sub>+F<sub>a'</sub>) und -77.4 ppm (F<sub>b</sub>) zugeordnet werden.<sup>[13d,17a-d]</sup> Zusammen mit dem Rhodiumzentrum und dem stereoaktiven Elektronenpaar, spannt das Fluoratom F<sub>b</sub> die Grundfläche der trigonalen Bipyramide auf.<sup>[13d,17a-d]</sup> Das zugehörige Resonanzsignal bei  $\delta = -77.4$  ppm spaltet zu einem Tripletts von Dubletts von Tripletts auf, was aus der Kopplung von F<sub>b</sub> zu den beiden äquivalenten Fluoratomen F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> ( $^2J_{F_b,F_{a/a'}} = 69$  Hz), zu einem der Fluoridoliganden ( $^3J_{F_b,F} = 14$  Hz) und den beiden Phosphoratomen der Phosphanliganden ( $^3J_{F_b,P} = 7$  Hz) resultiert. Ähnliche Kopplungskonstanten wurden für bekannte Rhodium-, Iridium-, sowie Platin-Trifluorosulfanylkomplexen beobachtet.<sup>[13d,17a-d]</sup> Die Fluoratome F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> nehmen die apikalen Positionen der trigonalen Bipyramide um das Schwefelatom ein und zeigen bei 243 K ein gemittelttes Signal bei  $\delta = 60.7$  ppm, welches eine  $^2J_{F,F}$ -Kopplung von 70 Hz erkennen lässt.<sup>[13d,17a-d]</sup> Bislang war es für keinen der beschriebenen Rhodium- und Iridium-Komplexe möglich eine Kopplung zwischen apikalen und äquatorialen Fluoratome der SF<sub>3</sub>-Einheit bei magnetischer Äquivalenz von F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> zu detektieren.<sup>[17a-d]</sup> Anhand eines <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-NMR-Spektrums lassen sich die schwefelgebundenen Fluoratome untereinander korrelieren. Bei 203 K hat das Resonanzsignal der apikalen Fluoratome F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> die Kopplung zu F<sub>b</sub> verloren, wobei die triplettartige Struktur des Signals bei  $\delta = -77.4$  ppm erhalten bleibt.

Die Beschreibung des unbekannten Rhodium(III)-Difluorido-Bisphosphan-Komplexes **21** erfolgt auf Basis der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopischen Daten bei 203 K und 243 K. Für **21** zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) der Reaktionsmischung ein Resonanzsignal bei einer Verschiebung von  $\delta = 26.5$  ppm, welches als Dublett von Dubletts von Dubletts von Tripletts aufspaltet. Die Kopplungskonstanten wurden durch die Simulation des Signals verifiziert. Mit einem Betrag von 88 Hz liegt die  $^1J_{Rh,P}$ -Kopplung der beiden äquivalenten Phosphoratom zu einem Rhodiumzentrum in der Oxidationsstufe +III.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Der Betrag lässt außerdem vermuten, dass der Thiocarbonylligand als  $\pi$ -Akzeptor auch nach der Reaktion mit SF<sub>4</sub> noch am Rhodiumzentrum gebunden ist.<sup>[126b,133]</sup> Zusätzlich werden zwei verschiedene Kopplungen der Phosphorkerne zu zwei *cis*-ständigen Fluoridoliganden mit 27 Hz

und 20 Hz detektiert.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Die Triplet-Aufspaltung von 18 Hz kann auf Basis der Simulation identifiziert werden und liegt im typischen Bereich von <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub>-Kopplungen.<sup>[13d,17c,134-135,139]</sup>

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.5 MHz) können der unbekannten Verbindung **21** vier Resonanzsignale bei δ = 144.9 (F<sub>a</sub>), -56.6 (F<sub>b</sub>), -331.2 (F<sub>c</sub>) und -337.4 ppm (F<sub>d</sub>) mit einem Integralverhältnis von 0.8:2:1:1 zugeordnet werden. Die Integrale sind indirekt über die Resonanzen von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**20**) auf die Intensität des Phosphorsignals der unbekannten Verbindung normiert. Die im Folgenden diskutierten Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch die Simulation der Resonanzsignale erhalten. Die am weitesten zu hohem Feld verschobenen Resonanzen bei δ = -331.2 (F<sub>c</sub>) und -337.4 ppm (F<sub>d</sub>) liegen im Bereich Rhodium(III)-gebundener Fluoratomme und spalten zu einem Dublett von Dubletts von Triplets von Triplets von Dubletts bzw. zu einem Dublett von Dubletts von Triplets von Dubletts von Triplets auf (*Abbildung 38, oben*).<sup>[17g,67k,108b,136,147]</sup>

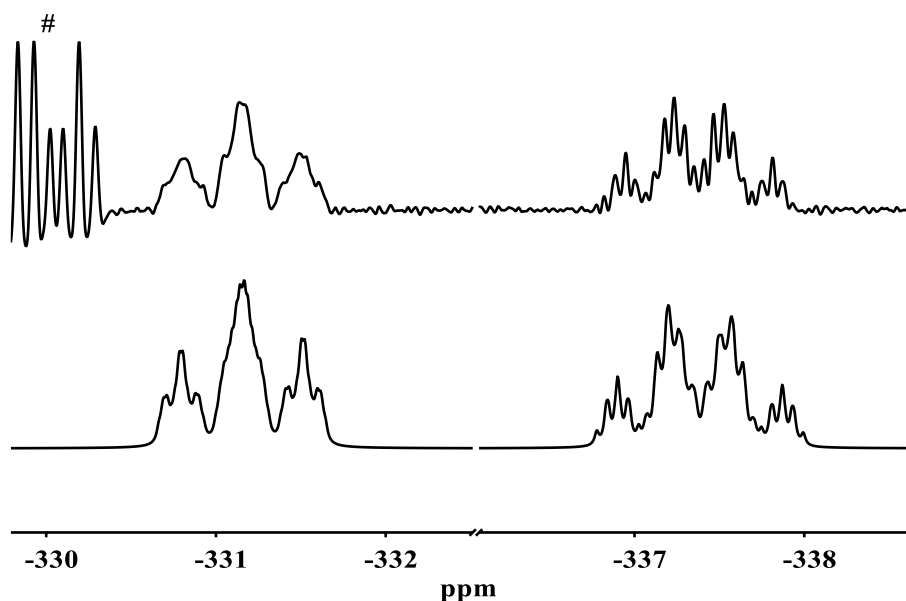


Abbildung 38. Ausschnitte des experimentellen (oben) und simulierten (unten) <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums (282.4 MHz) im Bereich der metallgebundenen Fluoratomme der unbekannten Verbindung **21** bei 243 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -15.00 Hz gb: 0.05. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten: F<sub>c</sub>: δ = -331.126 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 106.78 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 96.94 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 26.60 Hz, J<sub>F,F</sub> = 1.05 Hz, J<sub>F,F</sub> = 4.70 Hz; F<sub>d</sub>: δ = -337.338 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 68.43 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 96.94 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 19.50 Hz, J<sub>F,F</sub> = 81.00 Hz, J<sub>F,F</sub> = 15.33 Hz. # = *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**20**)

Für F<sub>d</sub> ergibt sich aus der Simulation des Signals eine Kopplung zum Rhodium(III)-Zentrum ( $^1J_{\text{Rh,F}} = 68 \text{ Hz}$ ) und zum Fluoridoliganden in *cis*-Position ( $^2J_{\text{F,F}} = 97 \text{ Hz}$ ), welche im Bereich literaturbekannter Komplexe bzw. **20** und *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) liegen.<sup>[17a,17b,63c,72,108b,137]</sup> Die Triplettaufspaltungen von 20 Hz liegt im typischen Bereich für die Kopplung des Fluoridoliganden zu zwei äquivalenten Phosphorkernen in *cis*-Position.<sup>[17c,63c-e,67o,69,71a,71e,83]</sup> Zusätzlich wurde eine Dublett-Aufspaltung von 81 Hz bestimmt, die aus einer Kopplung von F<sub>d</sub> zu einem Fluoratom herrührt und sich im Resonanzsignal für F<sub>a</sub> wiederfindet. Die kleinste Triplettaufspaltung von 15 Hz ist gut vergleichbar mit literaturbekannten  $^3J_{\text{F,F}}$ -Kopplungen von Fluoridoliganden zu schwefelgebundenen Fluoratomen.<sup>[13d,17a-d]</sup> Auch F<sub>c</sub> zeigt eine charakteristische Kopplungen zum Rhodiumzentrum ( $^1J_{\text{Rh,F}} = 107 \text{ Hz}$ ), sowie dem Fluoratom F<sub>d</sub> ( $^2J_{\text{F,F}} = 97 \text{ Hz}$ ).<sup>[17a,17b,63c,72,108b,137]</sup> Auffällig ist hier die große Differenz zwischen den Beträgen der  $^1J_{\text{Rh,F}}$ -Kopplung von F<sub>c</sub> und F<sub>d</sub>. Der Vergleich mit den Daten zu *trans*-[Rh(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = F (**20**), Cl (**18**)] lässt vermuten, dass sich F<sub>d</sub> in *trans*-ständiger und F<sub>c</sub> in *cis*-ständiger Anordnung zum Thiocarbonylliganden befindet. Das Resonanzsignal von F<sub>c</sub> zeigt zusätzlich eine  $^2J_{\text{P,F-cis}}$ -Kopplung mit einem Betrag von 27 Hz.<sup>[17c,63c-e,67o,69,71a,71e,83]</sup> Daneben liefert die Simulation zwei weitere Kopplungen von 5 Hz und 1 Hz, wobei beide Fluor-Fluor-Kopplungen über mindestens drei Bindungen darstellen.<sup>[13d,17c,71a,71e,143]</sup> Anhand eines  $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ -COSY-NMR-Spektrums können die beiden Fluoridoliganden miteinander korreliert werden.

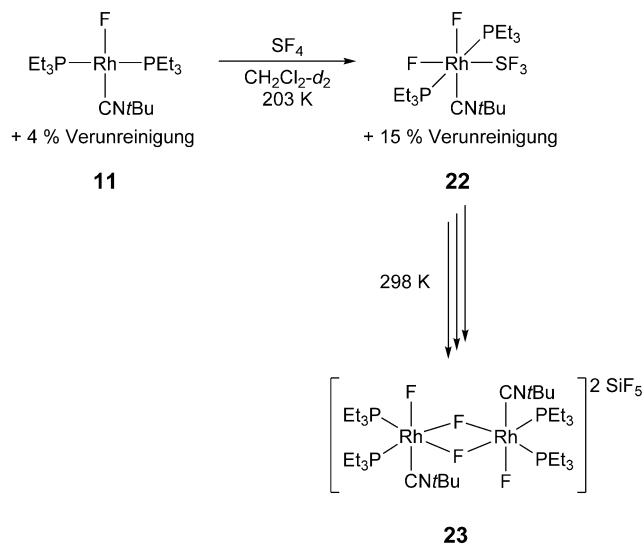
Das Signal bei  $\delta = -56.6 \text{ ppm}$  liegt im typischen Bereich für SF<sub>2</sub>-Liganden an Übergangsmetallen und zeigt auch das entsprechende Integral bezüglich der Fluoratome F<sub>c</sub> und F<sub>d</sub>. Aufgrund der geringen Halbwertsbreite ( $\Delta\nu_{1/2} = 36 \text{ Hz}$ ) und der Überlagerung der vielen Aufspaltungen ist eine genauere Zuordnung jedoch nicht möglich. Das stark tieffeldverschobene Signal bei  $\delta = 144.9 \text{ ppm}$  und spaltet zu einem Dublett von Multipletts auf, wobei auch in dieser Resonanz die Halbwertsbreite ( $\Delta\nu_{1/2} = 28 \text{ Hz}$ ) gepaart mit der Überlagerung der Aufspaltungen eine genauere Beschreibung verhindert. Die Dublettaufspaltung von 81 Hz resultiert aus der Kopplung zu dem Fluoridoliganden F<sub>d</sub>. Der Verschiebungsbereich des Fluoratoms F<sub>a</sub> könnte auf ein rhodiumgebundenes Thioacylfluorid hindeuten, da ähnliche Werte für iridium-, ruthenium- und osmiumgebundene

---

#### 4. Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

Acylfluoride,<sup>[71a,71e,148]</sup> aber auch für Thioacylfluoride mit organischen Substituenten<sup>[149]</sup> detektiert wurden. Auch S<sup>VI</sup>F<sub>x</sub>-Verbindungen, wie beispielsweise SF<sub>5</sub>X (X = Cl, Br), können solch hohe Verschiebungswerte aufweisen.<sup>[150]</sup> Falls es sich bei dem Fluoratom F<sub>a</sub> jedoch um ein schwefelgebundenes Fluoratom handeln sollte, wäre eine größere Kopplung zu den beiden Fluoratomen F<sub>b</sub> zu erwarten.<sup>[13d,17a-d,44c,46,150b,151]</sup> Da die unbekannte Verbindung **21** mit dem Trifluorosulfanylkomplex *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**20**) im Gleichgewicht steht, sind die NMR-spektroskopischen Daten von **21** am ehesten mit *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>){C(F)=S}(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] vereinbar.

Die Umsetzung von *trans*-[Rh(F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**) mit SF<sub>4</sub> bei 203 K resultiert in der Bildung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**22**), sowie der Entstehung eines weiteren unbekannten Rhodium(III)-Difluoridokomplexes in einem Integralverhältnis von 6:1 auf Basis des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums bei 203 K (Schema 30). Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt zudem die Bildung von Fluorosilikaten und HF. Bei 298 K wurde innerhalb weniger Stunden *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**23**) in Form von Einkristallen erhalten.



Schema 30. Bildung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**22**) und anschließendem Zerfall zu *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**23**).

Die Charakterisierung des Trifluorosulfanylkomplex **22** erfolgte anhand der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Daten zwischen 203 K und 298 K. Für **22** zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) bei 203 K ein strukturloses

Signal bei  $\delta = 30$  ppm, welches bei Temperaturerhöhung schärfer wird und zunächst nur eine Dublett Aufspaltung für die Kopplung der äquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden zum Rhodium(III) Zentrum andeutet. Ab 273 K wird das Resonanzsignal als scharfes Dublett von Triplets bei  $\delta = 29.8$  ppm detektiert. Die  $^1J_{\text{Rh,P}}$ -Kopplung liegt dabei mit 87 Hz im typischen Bereich für Rhodium(III)-Difluorido-Komplexe.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Daneben nimmt der Betrag der Kopplung der Phosphoratome zu den beiden *cis*-ständigen, inäquivalenten Fluoridoliganden mit 24 Hz charakteristische Werte an.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup>

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (282.4 MHz) der Reaktionsmischung zeigt bei 203 K fünf Resonanzen bei  $\delta = 65.6$  (F<sub>a</sub>), 56.2 (F<sub>a'</sub>), -76.9 (F<sub>b</sub>), -362.3 (F<sub>c</sub>) und -382.3 ppm (F<sub>d</sub>) in gleichem Integralverhältnis, welche *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**22**) zugeordnet werden können. Die Signale bei  $\delta = -362.3$  (F<sub>c</sub>) und -382.3 ppm (F<sub>d</sub>) liegen im typischen Bereich für rhodiumgebundene Fluoridoliganden und besitzen beide tripletartige Strukturen (F<sub>c</sub>:  $N = |^1J_{\text{Rh,F}} + ^2J_{\text{F,F}}| = 230$  Hz; F<sub>d</sub>:  $N = |^1J_{\text{Rh,F}} + ^2J_{\text{F,F}}| = 212$  Hz).<sup>[17g,67k,108b,136,147]</sup> Aufgrund der Linienbreite können die Beträge der  $^1J_{\text{Rh,F}}$ -,  $^2J_{\text{F,F}}$ - und  $^2J_{\text{F,P}}$ -Kopplungen nicht bestimmt werden, jedoch zeigt sich im  $^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F}$ -COSY-NMR-Spektrum ein Korrelationssignal für F<sub>c</sub> und F<sub>d</sub>. Bei 273 K liegt das Signal bei  $\delta = -362.3$  ppm (F<sub>c</sub>) als scharfes Dublett von Dubletts von Triplets vor, wohingegen die Resonanz bei  $\delta = -382.3$  ppm (F<sub>d</sub>) ohne sichtbare Kopplung vorliegt. Die beiden Dublett-Aufspaltungen des Signals von F<sub>c</sub> bewegen sich mit 121 Hz und 111 Hz im typischen Bereich für  $^1J_{\text{Rh,F}}$ - und  $^2J_{\text{F,F}}$ -Kopplung, jedoch ist genaue Zuordnung aufgrund der Breite des Signals von F<sub>d</sub> nicht möglich.<sup>[17a,17b,63c,72,108b,137]</sup> Des Weiteren wird die Triplet-Aufspaltung von 24 Hz durch die Kopplung des Fluoridoliganden zu den beiden äquivalenten, *cis*-ständigen Phosphorkernen der Phosphanliganden hervorgerufen.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Die Signale bei  $\delta = 65.6$  (F<sub>a</sub>), 56.2 (F<sub>a'</sub>) und -76.9 ppm (F<sub>b</sub>) weisen charakteristische Verschiebungswerte für Fluorkerne auf, welche an einem pseudo trigonal-bipyramidal koordinierten Schwefelatom gebunden sind.<sup>[13d,17a-d]</sup> Für das Fluoratom F<sub>b</sub> wird bei 203 K eine breite, tripletartige Struktur mit einer Aufspaltung im Bereich von 60 Hz ( $N = |^2J_{\text{F}_a,\text{F}_b} + ^2J_{\text{F}_{a'},\text{F}_b}| = 134$  Hz) detektiert. Sowohl die Werte der chemischen Verschiebung, als auch die Beträge der beiden



<sup>2</sup>J<sub>F,F</sub>-Kopplungskonstanten sind mit literaturbekannten Verbindungen vergleichbar.<sup>[17a-d]</sup> Beiden Fluoratome in apikaler Position der trigonalen Bipyramide zeigen bei 203 K breite Resonanzen bei  $\delta = 65.6$  (F<sub>a</sub>) und 56.2 ppm (F<sub>a'</sub>) und sind bei 243 K ununterscheidbar. Zwischen 243 K und 298 K wird für die schwefelgebundenen Fluoratome eine zunehmende Verbreiterung unter Verlust jeglicher Struktur der Resonanzsignale beobachtet. Zusätzlich werden Signale von Neben- bzw. Abbauprodukten, wie etwa der Fluorosilikate und F<sub>2</sub>PET<sub>3</sub>, intensiver.

Bei 298 K konnten aus der Reaktionslösung für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von *cis,cis*-[Rh(F)( $\mu$ -F)(CNtBu)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**23**) erhalten werden. Die NMR-Spektren der Umsetzung von *trans*-[Rh(F)(CNtBu)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**) mit SF<sub>4</sub> geben keinen Hinweis auf die Präsenz von **23** in Lösung. Der Versuch, die Kristalle von **23** für NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen zu lösen, resultierte lediglich in unidentifizierbaren Produktgemischen. Die bimetallische Verbindung **23** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/c* in Form farbloser Nadeln. In der asymmetrischen Einheit ist nur das Fragment *cis,cis*-[Rh(F)( $\mu$ -F)(CNtBu)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> zusammen mit einem [SiF<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Anion enthalten. Die Struktur von **23** im Festkörper ist in *Abbildung 39* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 16* aufgelistet.

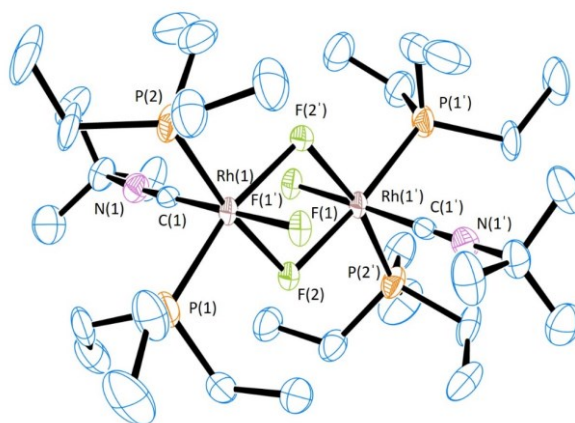


Abbildung 39. ORTEP Diagramm eines Moleküls der Struktur des Komplexes *cis,cis*-[Rh(F)( $\mu$ -F)(CNtBu)(PET<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**23**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome, sowie der beiden [SiF<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Anionen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Das Rhodium(III)-Zentrum befindet sich in einer leicht verzerrten oktaedrischen Koordinationsgeometrie. Der Winkel zwischen den beiden *cis*-ständigen Phosphoratomen der Phosphanliganden weicht mit 99.07(6)° am stärksten von der idealen Geometrie ab. Die Rh–P-Bindungslängen von 2.249(2) Å und 2.252(2) Å sind deutlich kürzer als in vergleichbaren monometallischen Komplexen, wobei hier die Phosphanliganden stets in *trans*-ständiger Anordnung zueinander vorliegen.<sup>[73c,107d,108b,115a]</sup> Verbindungen mit verbrückenden Fluoridoliganden in bimetalischen Rhodiumverbindungen sind zwar bekannt, beschränken sich jedoch lediglich auf Rhodiumkerne in der Oxidationsstufe +I.<sup>[66,67e,152]</sup> Dennoch stimmen die gefundenen Abstände der Rhodiumzentren zu den verbrückenden Fluoratomen gut mit den literaturbekannten Rhodium(I)-Verbindungen überein.<sup>[66,67e,152]</sup> Das terminale Fluoratom weist einen Rhodium–Fluor-Abstand (1.978(3) Å) auf, welcher mit anderen Rhodium(III)-Difluorido-Komplexen übereinstimmt.<sup>[17g,108b]</sup> Im Vergleich zu den in *Abschnitt 3.3.1* diskutierten Strukturen ist die Rh–C-Bindung etwas aufgeweitet und spiegelt somit eine schwächere  $\pi$ -Rückbindung wider. Gegenüber literaturbekannten Rh(III)-CN*t*Bu-Komplexen sind sowohl Rh–C-, als auch C $\equiv$ N- und N–C-Bindungslänge im Erwartungsbereich.<sup>[107d,107e,108b,142,153]</sup> Da die Rh–C–N- und der C–N–C-Einheiten nahezu linear vorliegen ist die  $\pi$ -Rückbindung schwächer als bei *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**) und [{Rh( $\mu$ -Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (**10**). Der Grund hierfür liegt in der Oxidationsstufe des Rhodiums, da das Metallzentrum in der höheren Oxidationsstufe elektronenärmer ist und so die Rückbindung zum Liganden erschwert wird. Mit einem Rhodium–Rhodium-Abstand von 3.2490(7) Å zeigt die Struktur von *cis,cis*-[Rh(F)( $\mu$ -F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**23**) keine Metal–Metal-Bindung.<sup>[154]</sup> Die Struktur des [SiF<sub>5</sub>]<sup>–</sup> stimmt hinsichtlich der Atomabstände und Bindungswinkel mit den literaturbekannten Daten überein.<sup>[108b,155]</sup>

#### 4. Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

Tabelle 17. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in der Festkörperstruktur von *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**23**).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Rh(1)–F(1)	1.978(3)	P(1)–Rh(1)–F(1)	91.82(9)
Rh(1)–F(2)	2.112	P(1)–Rh(1)–F(2)	91.7
Rh(1)–F(2')	2.122	P(1)–Rh(1)–F(2')	171.4
Rh(1)–P(1)	2.247(2)	P(1)–Rh(1)–P(2)	99.04(6)
Rh(1)–P(2)	2.251(2)	P(1)–Rh(1)–C(1)	90.6(2)
Rh(1)–C(1)	1.921(5)	F(1)–Rh(1)–C(1)	177.1(2)
N(1)–C(1)	1.145(6)	Rh(1)–C(1)–N(1)	178.1(5)
N(1)–C(2)	1.477(7)	C(1)–N(1)–C(2)	174.5(5)
Rh(1)–Rh(1')	3.2490(7)	F(7)–Si(1)–F(3)	89.6(3)
Si(1)–F(3)	1.567(4)	F(7)–Si(1)–F(5)	90.7(2)
Si(1)–F(4)	1.639(4)	F(7)–Si(1)–F(4)	178.5(3)
Si(1)–F(5)	1.591(4)	F(7)–Si(1)–F(6)	91.0(3)
Si(1)–F(6)	1.597(5)		
Si(1)–F(7)	1.617(5)		

Für die Bildung von *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**23**) sind vermutlich Rückstände von Silikonfett aus der Synthese der Edukte verantwortlich. Durch die Fluorierung der Siliziumatome mit SF<sub>4</sub> oder *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**22**) könnte SiF<sub>4</sub> generiert werden und anschließend als Lewis-Säure fungieren. Ähnliche Reaktionsfolgen werden in *Abschnitt 5.1* diskutiert.

#### 4.7 Aktivierungsbarrieren der Austauschprozesse von SF<sub>3</sub>-Komplexen

Die in den Abschnitten 4.1 bis 4.6 beschriebenen Komplexe zeigen, mit Ausnahme von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**), alle die Koaleszenz der beiden Fluoratome F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub>. Im Einklang mit den bereits bekannten Iridium- und Rhodiumkomplexen, kann die Rotation der SF<sub>3</sub>-Einheit um die Metall-Schwefel-Bindung somit als Charakteristik aller oktaedrischen Trifluorosulfanylkomplexe bezeichnet werden.<sup>[17a-d]</sup> Für die Iridiumkomplexe *trans*-[Ir(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I) wurde die Aktivierungsenergie  $\Delta G_C^\ddagger$  für den Austausch der beiden apikalen Fluoratome anhand der Koaleszenztemperatur bestimmt.<sup>[17d]</sup> Eine solche Untersuchung blieb im Falle der Rhodiumkomplexe aus und wurde deshalb für die nachfolgende Diskussion für *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] nach dem von *Murdoch* beschriebenen Verfahren abgeschätzt (siehe *Tabelle 18*).<sup>[17b,17d]</sup> Durch die, bei tiefen Temperaturen, erhaltenen Kopplungskonstanten und Verschiebungswerte von F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> für *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] und *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = NtBu (**17**), S (**18**)] war es möglich, die Austauschraten bei verschiedenen Temperaturen zu simulieren. Dabei wurde eine geringe Austauschrate für die experimentellen Spektren bei 183 K bzw. 203 K angenommen und die Austauschrate bei jeder Temperatur nach dem MEXICO Algorithmus simuliert.<sup>[156]</sup> Sowohl temperaturbedingte Änderungen in den Werten der chemischen Verschiebung, als auch Aspekte der Berry-Pseudo- bzw. Turnstile-Rotation wurden vernachlässigt. Mittels Arrhenius- und Eyringplots wurden  $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  für den Austausch von F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> bestimmt.<sup>[154c,156-157]</sup> In *Abbildung 40* sind die Ergebnisse exemplarisch für *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) dargestellt. Die Werte für die Austauschraten und die zugehörigen Arrhenius- und Eyringplots, sowie die Gegenüberstellung von experimentellen und simulierten Spektren bei verschiedenen Temperaturen aller weiteren Komplexe sind in *Abschnitt 8.4* zu finden.

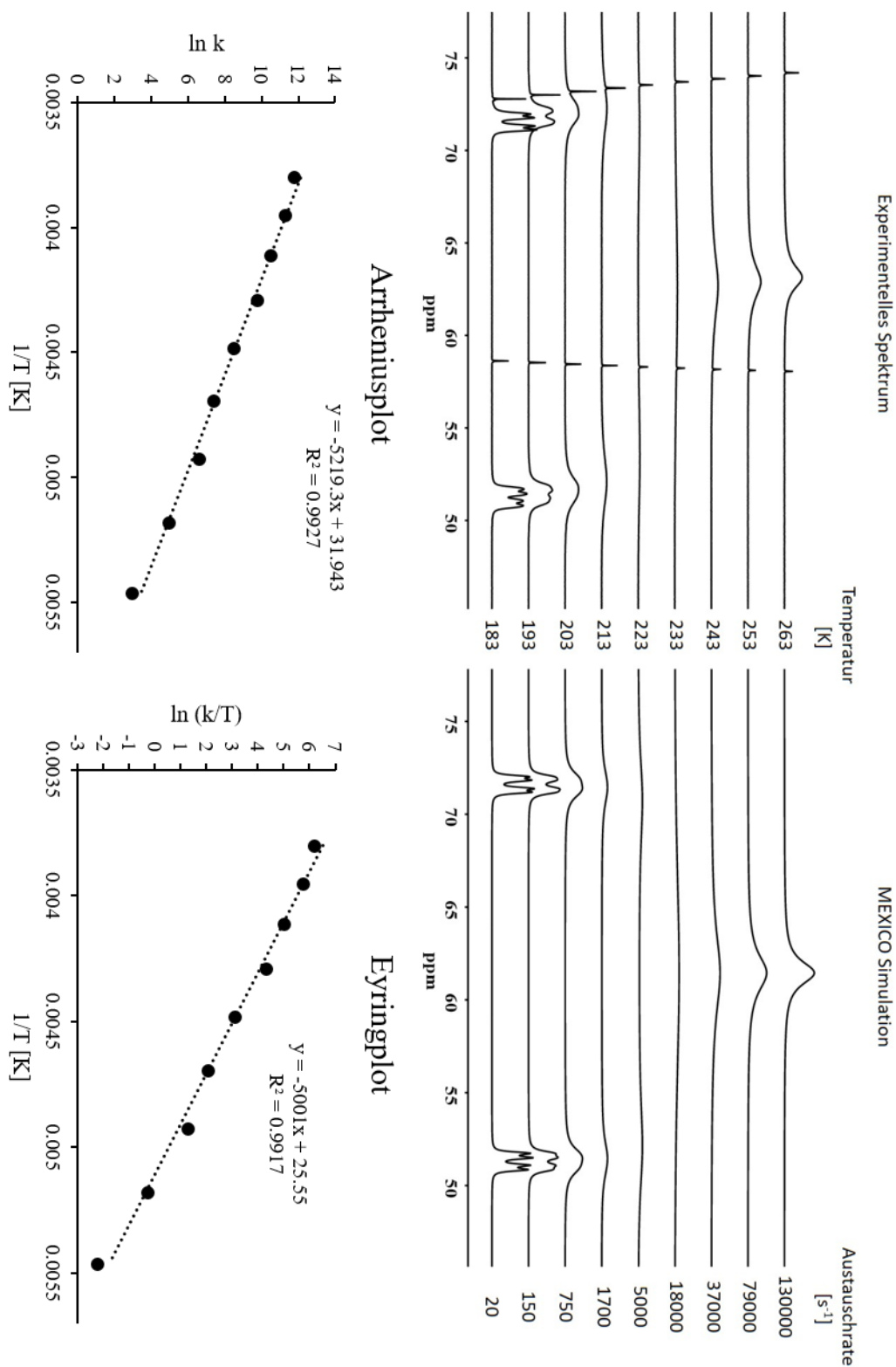


Abbildung 40. Grafische Darstellung der Ergebnisse der Simulation des dynamischen Verhaltens von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) auf der NMR-Zeitskala in der <sup>19</sup>F-Domäne und der zugehörigen Arrhenius- und Eyringplots. In beiden Plots ist eine lineare Regression und das zugehörige Bestimmtheitsmaß enthalten.

#### 4. Addition von SF<sub>4</sub> an Vaska-ähnliche Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe

Die Werte für  $\Delta G_C^\ddagger$  der Trifluorosulfanylkomplexe *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] und *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *Ni*Bu (**17**), S (**18**)] wurden über  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  bei der jeweiligen Koaleszenztemperatur berechnet und sind in *Tabelle 18* aufgelistet. Unter der Annahme, dass die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G_C^\ddagger$  im Rahmen der Messunsicherheit nicht detektierbar ist, lässt sich  $\Delta G^\ddagger$  nach *Zimmer et al.* auch aus dem arithmetischen Mittel der Aktivierungsbarrieren bei den verschiedenen Temperaturen abschätzen.<sup>[156]</sup> Zum Vergleich sind die nach dieser Methode bestimmten Werte ebenfalls in *Tabelle 18* als  $\emptyset \Delta G^\ddagger$  angeführt. Die durch die Eyring-Gleichung bestimmten Werte für  $\Delta G^\ddagger$  bei verschiedenen Temperaturen und die zugehörigen Austauschraten sind in *Tabelle 23* in *Abschnitt 8.4* aufgelistet.

Tabelle 18. Werte der Aktivierungsenergie  $\Delta G_C^\ddagger$  und  $\emptyset \Delta G_C^\ddagger$  für verschiedene  $\lambda^4$ -Trifluorosulfanyl-Komplexe des Rhodiums und Iridiums. Zusätzlich sind, sofern bestimmt,  $E_a$ ,  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  angeführt. Die Werte für  $\Delta G_C^\ddagger$ ,  $E_a$  und  $\Delta H^\ddagger$  sind in kJ/mol und die Werte für  $\Delta S^\ddagger$  in J/(mol\*K) angegeben.

Komplex	T <sub>c</sub>	$\Delta G_C^\ddagger$	$\emptyset \Delta G^\ddagger$	$E_a$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
<i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> )	223	36.5±0.9	36.5±0.5	40.3±0.9	38.5±0.9	9.2±4.2
<i>trans</i> -[Rh(Cl)(F)(SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		≥49 <sup>[17b]</sup>				
<i>cis,trans</i> -[Ir(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> )	233	38.1±1.5	38.3±0.5	43.4±1.4	41.6±1.4	14.9±6.6
<i>trans</i> -[Ir(Cl)(F)(SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		51.0±0.5 <sup>[17d]</sup>				
<i>trans</i> -[Ir(Br)(F)(SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		53.6±0.5 <sup>[17d]</sup>				
<i>trans</i> -[Ir(I)(F)(SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		55.2±0.5 <sup>[17d]</sup>				
<i>trans</i> -[Ir(NCO)(F)(SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (CO <i>trans</i> SF <sub>3</sub> )		33.0±0.5 <sup>[17d]</sup>				
<i>trans</i> -[Rh(Cl)(F)(SF <sub>3</sub> )(CN <i>t</i> Bu)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> )	263	47.7±2.4	43.4±1.5	21.6±2.0	19.7±2.0	-106.3±9.1
<i>trans</i> -[Rh(Cl)(F)(SF <sub>3</sub> )(CS)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> )	273	45.2±1.3	44.5±0.5	41.4±1.2	39.5±1.2	-21.2±4.9

Aus den Daten der Aktivierungsbarriere des Austausches der apikalen Fluoratome zeigt sich nur eine geringe Differenz zwischen den jeweils analogen Rhodium- und Iridiumderivaten *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)]. Anhand der Iridium-SF<sub>3</sub>-Komplexe *trans*-[Ir(X)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br, I, NCO, NCS), konnte bereits der Einfluss des zur SF<sub>3</sub>-Einheit

*trans*-ständigen Liganden (Cl, Br, I, CO, NCS, NCO) herausgearbeitet werden.<sup>[17d]</sup> Dabei ist der Unterschied zwischen den schwereren Halogeniden eher gering und bewegt sich im Bereich von 5 kJ/mol (*Tabelle 18*). Im Kontrast dazu stehen die Ergebnisse für den Iridium-Fluoridokomplex **16**, dessen Aktivierungsbarriere mit 38 kJ/mol etwa 10 kJ/mol darunter liegt. Eine ähnliche Tendenz ist auch für die entsprechenden Rhodiumkomplexe zu beobachten. Die geringste Barriere wird hingegen für Komplexe beobachtet, welche einen  $\pi$ -Akzeptorliganden in *trans*-ständiger Anordnung zur SF<sub>3</sub>-Gruppe tragen.<sup>[17d]</sup>

Für die Unterschiede in dem dynamischen Verhalten des SF<sub>3</sub>-Liganden wurden von *Watson* nicht die elektronischen, sondern die sterischen Einflüsse des anionischen Liganden als dominierender Faktor ausgemacht.<sup>[17b]</sup> Dabei wurde die mögliche Wechselwirkung gefüllter d-Orbitalen des Metalls mit leeren d-Orbitalen des Schwefels im Kontext der  $\pi$ -Donorfähigkeit der anionischen Liganden diskutiert. Dabei wird angenommen, dass die  $\pi$ -Donorfähigkeit des Halogenids mit der Elektronegativität steigt.<sup>[17b,64a]</sup> Folglich würde ein elektronenreicheres Zentralmetall in einer gehinderten Rotation resultieren und so eine Abstufung von  $\Delta G_C^\ddagger$  entgegen den experimentellen Ergebnissen nach sich ziehen (Cl > Br > I).<sup>[17b]</sup> Auf Basis des sterischen Anspruchs des anionischen Liganden in *trans*-Position zum Trifluorosulfanylliganden wurde deshalb gefolgert, dass dieser die Position der Ethylreste der Phosphanliganden beeinflusst und somit die Rotation der SF<sub>3</sub>-Einheit einschränkt.<sup>[17b]</sup>

Auch die Komplexe *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] ordnen sich nach dieser Argumentation in der Reihe der Halogenido-Derivate ein. Der Einfluss der Ethylreste auf den Austausch der apikalen Fluoratome lässt sich dabei aber nur schwer zu verifizieren, da dieser Austausch ebenfalls mit der Ligandenfeldaufspaltung der Halogenido-Liganden korreliert.<sup>[158]</sup> Um diesen Trend stichhaltig begründen zu können, sind weitere Untersuchungen zu charakteristischen Eigenschaften des SF<sub>3</sub>-Liganden hinsichtlich dessen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor- bzw. Akzeptorfähigkeit von Nöten. Neben der Betrachtung von *Watson* ist auch die Funktion des SF<sub>3</sub>-Liganden als  $\pi$ -Donor unter Einbezug des freien Elektronenpaares denkbar. Die von *Deng* postulierte Dichotomie könnte dabei die Grenzfälle darstellen, da hier die SF<sub>3</sub>-Einheit als 1- und 3-Elektronen-Donor

---

vorliegen kann (siehe *Abschnitt 2.3*).<sup>[57a]</sup> Unter der Annahme von  $\pi$ -Donor-Eigenschaften des SF<sub>3</sub>-Liganden würde ein starker Feldligand, wie etwa F<sup>-</sup>, die leeren d-Orbitale des Zentralmetalls energetisch anheben und so die Verschiebung von Elektronendichte hin zum Metall erschweren. Dies würde folglich in einer geringeren Barriere für die Rotation um die M–S-Bindung resultieren. Schwache Feldliganden, wie etwa I<sup>-</sup>, würden den gegenläufigen Effekt nach sich ziehen. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden zwar Rechnungen zur Strukturoptimierung und der Analyse der zugehörigen Grenzorbitale einiger  $\lambda^4$ -Trifluorosulfanyl-Komplexe durchgeführt, jedoch lassen sich daraus keine Gründe für die unterschiedlichen Rotationsbarrieren der SF<sub>3</sub>-Einheit ablesen. Trotz alledem zeigt sich an diesem Beispiel, dass Rückschlüsse auf Einflüsse der Halogenidoliganden ohne die Betrachtung der entsprechenden Fluoridoderivate nur bedingt aussagekräftig sind.

Die Aktivierungsbarrieren von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) und *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) sind um etwa 5 kJ/mol geringer als die des entsprechenden Carbonylkomplex *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Diese Ergebnisse legen nahe, dass nicht allein die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des neutralen Liganden in *cis*-Position zur SF<sub>3</sub>-Einheit Einfluss auf den Austausch der apikalen Fluoratome hat. Dabei können sowohl  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften (CO < CS, CN*t*Bu), als auch sterische Parameter von Bedeutung sein.

## 4.8 Resümee

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass Vaska-ähnliche Fluorido-Komplexe des Rhodiums und Iridiums geeignete Startverbindungen zur oxidativen Addition von SF<sub>4</sub> darstellen. Zwar konnte keine der Verbindungen isoliert werden, doch lässt sich bereits an diesem Punkt die außergewöhnliche Reaktivität von Übergangsmetall-SF<sub>3</sub>-Komplexen erahnen. Zudem war es möglich, durch die Wahl des anionischen Liganden, sowie des  $\pi$ -Akzeptorliganden, die Addition von SF<sub>4</sub> an Rhodiumkomplexe erstmals selektiv zu gestalten.

Anhand der Variation der Phosphanliganden konnte deren sterischer Anspruch in der Reaktion von *trans*-[M(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)] (M = Rh, R = Et, Ph, *i*Pr (**1**), Cy (**2**),



*t*Bu (**3**); M = Ir, R = Et (**4**), *i*Pr (**5**), Cy (**6**), *t*Bu (**7**)] mit SF<sub>4</sub> als ausschlaggebender Parameter für die Bildung eines Trifluorosulfanylkompleses ausgemacht werden. Die experimentellen Befunde konnten zusätzlich durch theoretische Berechnungen gestützt werden. Ähnliche Ergebnisse wurden für die Umsetzung von *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (PR<sub>3</sub> = PMe<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PEt<sub>2</sub>Ph, PEtPh<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>) mit SF<sub>4</sub> erhalten.<sup>[17d]</sup>

Die beiden Komplexe *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) und *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) ähneln den bereits beschriebenen SF<sub>3</sub>-Komplexen, unterscheiden sich aber deutlich hinsichtlich ihrer Rotationsbarriere für den Austausch der beiden apikalen Fluoratome der SF<sub>3</sub>-Einheit. Der Einfluss des zum SF<sub>3</sub>-Liganden *cis*-ständigen  $\pi$ -Akzeptors auf die Austauschprozesse scheint aufgrund der Ergebnisse für *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *Nt*Bu (**17**), S (**18**)] gering, aber nicht vernachlässigbar zu sein. Der Komplex von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) lässt sich nur schwer in die Reihe der anderen SF<sub>3</sub>-Komplexe einordnen, da nur schwache Hinweise auf einen Fluoraustausch gefunden wurden. Gleichzeitig ist es auch möglich, dass der Komplex in ionischer Form vorliegt.

## 5 Reaktivitätsstudien an SF<sub>3</sub>-Komplexen

Am Beispiel von Aryl- und Dialkylaminoschwefeltrifluoriden konnten bereits viele Parallelen zwischen SF<sub>4</sub> und dessen Derivaten bezüglich Struktur und Reaktionsverhalten gezeigt werden.<sup>[10,12,39-40,44e,44f,45,52a]</sup> Auch SF<sub>3</sub>-Liganden an Übergangsmetallkomplexen sind strukturell mit SF<sub>4</sub> verwandt (siehe *Schema 15*). Studien zur Reaktivität von Trifluorosulfanylkomplexen beschränken sich jedoch auf wenige Beispiele und beschreiben hauptsächlich die Abstraktion eines schwefelgebundenen Fluoratoms unter Bildung eines SF<sub>2</sub>-Liganden.<sup>[13d,17c,17d,52d,53]</sup> Weitere Reaktivitätsuntersuchungen wurden lediglich zu *trans*-[Pt(F)(SF<sub>3</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = *i*Pr, Cy) gegenüber Ethanol und Benzophenon durchgeführt und zeigen, dass SF<sub>3</sub>-Einheiten an Übergangsmetallkomplexen zur Deoxyfluorierung von Alkoholen und Ketonen eingesetzt werden können.<sup>[13d]</sup>

Neben der Abstraktion eines schwefelgebundenen Fluorids und dem Einsatz in Deoxyfluorierungsreaktionen ist auch die Oxidation des Schwefelatoms oder die Übertragung des SF<sub>3</sub>-Liganden denkbar. In ersten Testreaktionen konnte in den Umsetzungen von *cis,trans*-[RhF<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit verschiedenen Oxidationsmitteln zwischen 203 K und 298 K keine (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) bzw. keine selektive (XeF<sub>2</sub>) Reaktion beobachtet werden. Auch Versuche *N*-Donor-Moleküle wie DMAP, Pyridin oder Et<sub>3</sub>N nach dem Vorbild der unter *Abschnitt 2.1* gezeigten SF<sub>4</sub>-Addukte an das Schwefelatom von *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] zu koordinieren blieben erfolglos.<sup>[32,35b]</sup>

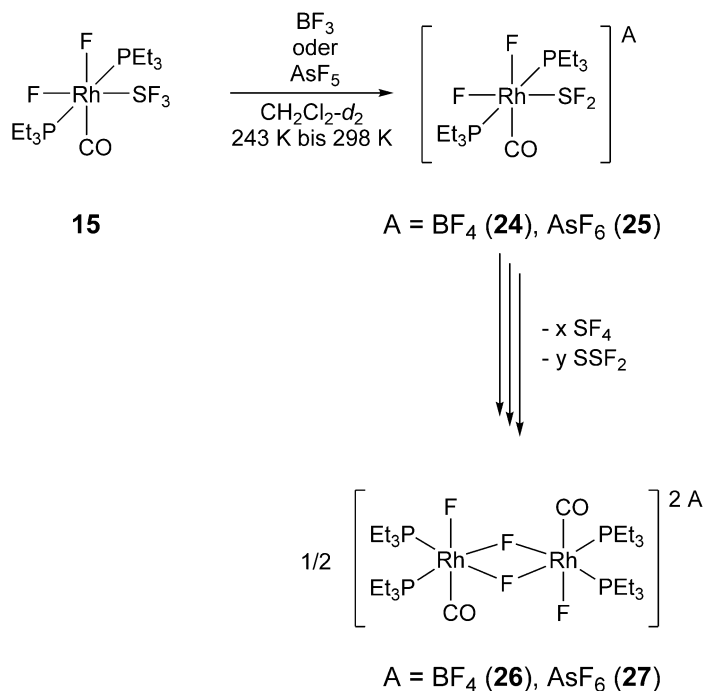
### 5.1 Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren

Wie bereits für *trans*-[Pt(F)(SF<sub>3</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = *i*Pr, Cy) und *trans*-[Ir(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] beobachtet, führt die Umsetzung der in *Abschnitt 4* vorgestellten Rhodium- und Iridium-SF<sub>3</sub>-Komplexe mit Lewis-Säuren zur Abstraktion eines schwefelgebundenen Fluorids und der Bildung eines Difluorosulfoniumkomplexes.<sup>[13d,17a,17c,17d]</sup> Dementsprechend kann *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**)] durch die

---

## 5. Reaktivitätsstudien an SF<sub>3</sub>-Komplexen

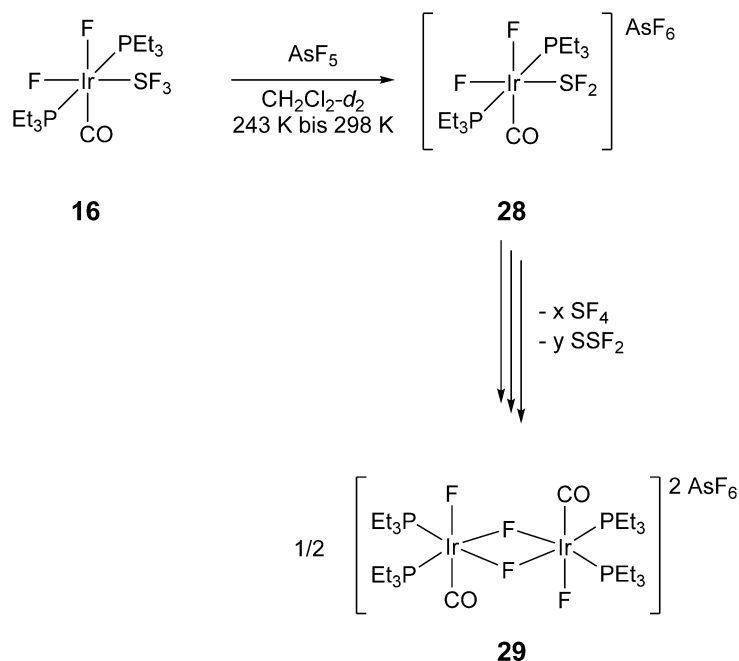
Reaktion von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit BF<sub>3</sub> oder AsF<sub>5</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub> erhalten werden (Schema 31). Gleichzeitig werden mindestens vier weitere unbekannte Komplexe detektiert (≤20% auf Basis des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums). Im Verlauf der Reaktion zerfällt *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**)] zu *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**26**), AsF<sub>6</sub> (**27**)], sowie SF<sub>4</sub> und SSF<sub>2</sub>. Aufgrund der geringen Siedepunkte der gebildeten Schwefelfluoride ist eine Quantifizierung auf Basis der Integrale im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum nicht möglich.<sup>[159]</sup> Die Stabilität des Difluorsulfoniumkations steht in Abhängigkeit zu dem zugehörigen Anion, da die Bildung von **26** bzw. **27** unter Zerfall von **24** innerhalb von 48 h bei 243 K und von **25** innerhalb 1 h bei 243 K abläuft. Der Tetrafluoroborat-Komplex **24** ist demnach stabiler als der Hexafluoroarsenat-Komplex **25**. Die Komplexe **24** und **25** zeigen kein dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala.



Schema 31. Darstellung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**)] und Zerfall zu *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**26**), AsF<sub>6</sub> (**27**)].

Der zu *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) analoge Iridiumkomplex *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) zeigt ein ähnliches Reaktionsverhalten gegenüber Lewis-Säuren. Aus der Reaktion von **16** mit AsF<sub>5</sub> wird der

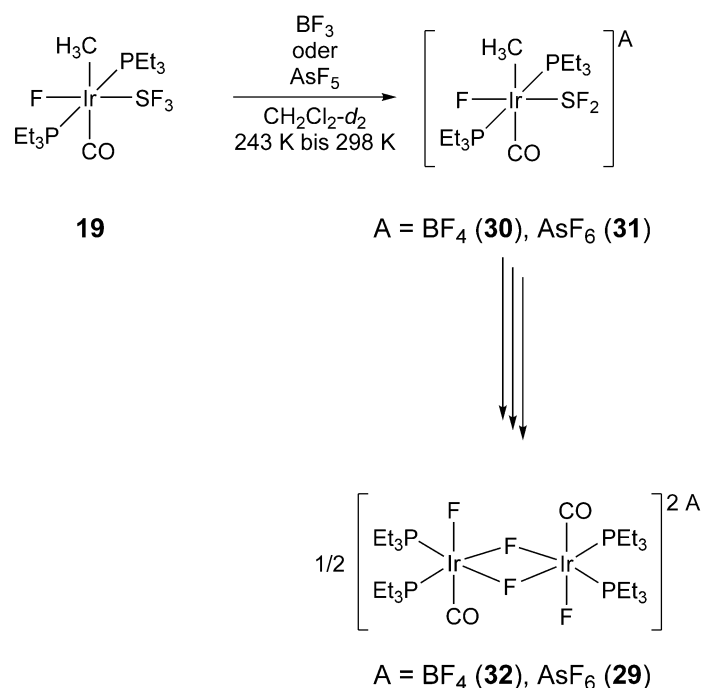
Difluorosulfoniumkomplex *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) erhalten (Schema 32). Neben **28** bilden sich *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**, Schema 32) und zwei weitere organometallische Komplexe (≤5% auf Basis des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums). Der bimetallische Komplex **29** entsteht aus dem Zerfall des Difluorosulfanylkompleses *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) und läuft nur langsam ab, da eine Halbierung der Intensität der NMR-Signale von **28** innerhalb von 2 Wochen bei 298 K beobachtet wird (Schema 32). Das Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung führt zu einem bräunlichen Öl, wobei gleichzeitig die Intensität der NMR-Signale unbekannter Neben- und Abbauprodukte zunimmt. Im Bereich von 203 K bis 298 K konnte für **28** kein dynamisches Verhalten auf der NMR-Zeitskala beobachtet werden.



Schema 32. Darstellung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) und Zerfall zu *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**).

Auch die Umsetzung des Methylkomplexes *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) mit BF<sub>3</sub> oder AsF<sub>5</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub> resultiert in der Abstraktion eines schwefelgebundenen Fluoratoms und somit in der Bildung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)] (Schema 33). Des Weiteren liegen nach dem Auftauen der Reaktionslösung *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)] und mindestens vier weitere unbekannte Spezies in Lösung vor (auf Basis der <sup>31</sup>P- und <sup>19</sup>F-NMR-

Spektren). Die Produktverteilung ist abhängig von der eingesetzten Lewis-Säure und liefert eine selektivere Bildung des Difluorosulfoniumkomplexes in der Reaktion von **19** mit BF<sub>3</sub>. Mit zunehmender Reaktionszeit gewinnen die NMR-Signale des bimetalischen Komplexes **29** bzw. **32** an Intensität und ist auf den Zerfall von **31** bzw. **30** zurückzuführen, wobei dieser nicht selektiv abläuft (siehe *Abschnitt 8.3, Abbildung 72*). Anhand der <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Daten können mindestens 10 weitere unbekannte Komplexe, sowie [CH<sub>3</sub>SF<sub>2</sub>][A] und CH<sub>3</sub>SOF beobachtet werden.



Schema 33. Darstellung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)] und Zerfall zu *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)].

### 5.1.1 Charakterisierung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**)]

Die Charakterisierung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**)] erfolgte auf Basis der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren bei 243 K. Da sich die Signale der Kationen von **24** und **25** nicht unterscheiden, werden stellvertretend nur die Daten für **24** diskutiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-

Spektrum werden für **24** zwei Resonanzsignale bei  $\delta = 2.25$  und  $1.21$  ppm für die Protonen der Triethylphosphanliganden detektiert.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup> Für die Methylenprotonen bei  $\delta = 2.25$  ppm lässt sich kein Aufspaltungsmuster erkennen. Das Signal der CH<sub>3</sub>-Einheiten bei  $\delta = 1.21$  ppm besitzt eine quintett-artige Struktur und resultiert aus der *trans*-ständigen Anordnung der Phosphanliganden.<sup>[131a,132]</sup> Unter Entkopplung der <sup>31</sup>P-Domäne vereinfachen sich beide Resonanzsignale und liegen als Quintett bzw. Triplet (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz) vor.<sup>[101,107d,115a,131a,131b]</sup>

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (**24**) zeigt sich ein komplexes Aufspaltungsmuster bei  $\delta = 41.0$  ppm, welches anhand einer Simulation als Dublett von Dubletts von Dubletts von Triplets identifiziert wurde. Die Kopplung der beiden äquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden zum Rhodiumzentrum in der Oxidationsstufe +III beträgt 69 Hz und ist somit etwas geringer als in *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 77 Hz), aber dennoch im Bereich bekannter Verbindungen.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Auch die Beträge der Dublett-Aufspaltungen des Signals der Phosphoratome durch die Kopplung zu den beiden *cis*-ständigen Metallfluoriden (<sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 25 Hz und 24 Hz) sind vergleichbar mit den Beträgen literaturbekannter Komplexe.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Zusätzlich wird eine Kopplung der Phosphorzentren zu den beiden schwefelgebundenen Fluoratomen beobachtet (<sup>3</sup>J<sub>P,F</sub> = 21 Hz).<sup>[13d,17c]</sup>

Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **24** werden vier Resonanzen bei  $\delta = -58.8$ ,  $-149.6$ ,  $-362.9$  und  $-371.9$  ppm in einem Integralverhältnis von 2:4:1:1 detektiert, wobei das breite Signal bei  $\delta = -149.6$  ppm dem [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Anion entspricht.<sup>[150a,160]</sup> Die am weitesten zu hohem Feld verschobenen Signale sind den beiden rhodiumgebundenen Fluoratomen zuzuordnen.<sup>[17g,108b,136]</sup> Das Resonanzsignal bei  $\delta = -371.9$  ppm spaltet zu einem Dublett von Dubletts von Triplets von Multipletts auf, wobei die stärksten Kopplungen zum Rhodiumzentrum (<sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 112 Hz) und dem *cis*-ständigen Fluoridoligand (<sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 138 Hz) dem Signal eine triplettartige Gestalt verleihen. Beide Beträge sind vergleichbar mit den Daten literaturbekannter Verbindungen und den in *Abschnitt 4* diskutierten Komplexen.<sup>[17a,17b,63c,72,108b,137]</sup> Durch die Kopplung zu den beiden Phosphoratomen in *cis*-ständiger Position wird zusätzlich die Aufspaltung zu einem Triplet mit 24 Hz hervorgerufen.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Die <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub>-Kopplung zu den schwefelgebundenen

Fluoratomen liegt mit 21 Hz im Erwartungsbereich.<sup>[13d,17c,71a,71e,143]</sup> Für das Signal des zweiten Fluoridoliganden bei  $\delta = -362.9$  ppm ergibt sich ein Dublett von Dubletts von Triplets von Triplets, welches durch charakteristische Kopplungen zum Rhodiumzentrum ( $^1J_{\text{Rh,F}} = 125$  Hz),<sup>[17a,17b]</sup> zum *cis*-ständigen Fluorkern ( $^2J_{\text{F,F}} = 138$  Hz),<sup>[17a,63c,72,108b,137]</sup> den *cis*-ständigen Phosphoratomen ( $^2J_{\text{F,P}} = 25$  Hz)<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> und den beiden schwefelgebundenen Fluoratomen ( $^3J_{\text{F,F}} = 13$  Hz)<sup>[13d,17c,71a,71e,143]</sup> hervorgerufen wird. Das Signal bei  $\delta = -58.8$  ppm repräsentiert die schwefelgebundenen Fluoratome und spaltet zu einem Triplet von Dubletts von Dubletts auf. Difluorosulfoniumkomplexe, wie etwa *trans*-[Pt(F)(SF<sub>2</sub>)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (R = *i*Pr, Cy) oder *trans*-[Ir(Cl)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>], zeigen ähnliche Verschiebungswerte für die schwefelgebundenen Fluoratome, wohingegen die Resonanzsignale metallgebundener SF<sub>2</sub>-Einheiten im Vergleich zu Dialkylaminodifluorosulfonium-Salzen zu hohem Feld verschoben sind.<sup>[13d,17d,53b,53d,53e]</sup> Das Aufspaltungsmuster wird durch die Kopplung der Fluoratome zu den beiden Phosphorkernen ( $^3J_{\text{P,F}} = 21$  Hz) und zu den Fluoridoliganden ( $^3J_{\text{F,F}} = 21$  Hz und 13 Hz) hervorgerufen. Die Beträge dieser Kopplungskonstanten liegen im Bereich der Beträge bekannter Komplexe mit Fluoropnictogen bzw. -chalcogen Liganden.<sup>[13d,17c,71a,71e,134-135,139,143]</sup>

### 5.1.2 Charakterisierung von

#### *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**)

Die Charakterisierung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) erfolgte auf Basis der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zwischen 203 K und 298 K. Die Absorptionsbanden von **28** im IR-Spektrum der Produktmischung konnten mit Hilfe von DFT-Berechnungen zur Geometrieoptimierung der vorgeschlagenen Struktur zugeordnet werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 263 K zeigt zwei Resonanzsignale für **28** bei  $\delta = 2.21$  und 1.22 ppm, welche den Protonen der Ethylsubstituenten der Phosphanliganden zugeordnet werden können. Die beiden Resonanzsignale weisen dabei das typische Kopplungsmuster für die Protonen *trans*-ständiger

Triethylphosphan-Liganden auf, hervorgerufen durch die virtuelle Kopplung der Phosphoratome.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup>

Im <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum wird bei 263 K für **28** ein Dublett von Dubletts von Triplets bei  $\delta = 24.6$  ppm detektiert. Die Aufspaltung zu einem Dublett von Dubletts resultiert aus den Kopplungen der äquivalenten Phosphoratome zu den beiden *cis*-ständigen Fluoridoliganden. Mit Beträgen von 37 Hz und 32 Hz sind diese Kopplungen gut mit Daten aus der Literatur vergleichbar.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Auch die <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub>-Aufspaltung zu den schwefelgebundenen Fluoratomen liegt mit 14 Hz in einem ähnlichen Bereich wie die Beträge bekannter Verbindungen.<sup>[13d,17c,134-135,139]</sup>

Für *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) werden im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum bei 263 K vier Signale bei  $\delta = -36.8$ ,  $-65.7$ ,  $-334.8$  und  $-336.6$  ppm in einem Integralverhältnis von 2:6:1:1 detektiert. Die Resonanzsignale der beiden Fluoridoliganden bei  $\delta = -334.8$  und  $-336.6$  ppm weisen einen starken Dacheffekt auf, wobei die Schenkel der Signale in einem Intensitätsverhältnis von 0.55:1.00 bzw. 1.00 zu 0.55 stehen (*Abbildung 41*). Es ist jedoch möglich, beide Signale nach den Regeln erster Ordnung auszuwerten, da die Beträge der Kopplungskonstanten der Simulation mit den experimentell erhaltenen Beträgen übereinstimmen. Die chemische Verschiebung der beiden metallgebundenen Fluorkerne liegt im Bereich bekannter Iridium(III)-Fluoridokomplexe.<sup>[63c,71a,71e,72,83,108b,137]</sup> Das Resonanzsignal bei  $\delta = -336.6$  ppm wird als Dublett von Triplets von Triplets detektiert und resultiert aus der Kopplung zu dem *cis*-ständigen Fluorid (<sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 157 Hz),<sup>[17a,63c,72,108b,137]</sup> den beiden *cis*-ständigen Phosphorkernen (<sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 37 Hz)<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> und den schwefelgebundenen Fluoratomen (<sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 8 Hz).<sup>[13d,17c,71a,71e,143]</sup> Auch das Signal bei  $\delta = -334.8$  ppm wird als Dublett von Triplets von Triplets detektiert und durch die gleichen Kopplungspartner aufgespalten. Die Beträge der Kopplung zu den *cis*-ständigen Phosphorkernen (<sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 32 Hz)<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> und den Fluoratomen der SF<sub>2</sub>-Einheit (<sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 11 Hz)<sup>[13d,17c,71a,71e,143]</sup> unterscheiden sich dabei nur geringfügig von denen des anderen Fluoridoliganden. Alle angeführten Aufspaltungsbeträge der Signale bei  $\delta = -334.8$  und  $-336.6$  ppm sind gut mit denen literaturbekannter Verbindungen vergleichbar.

---



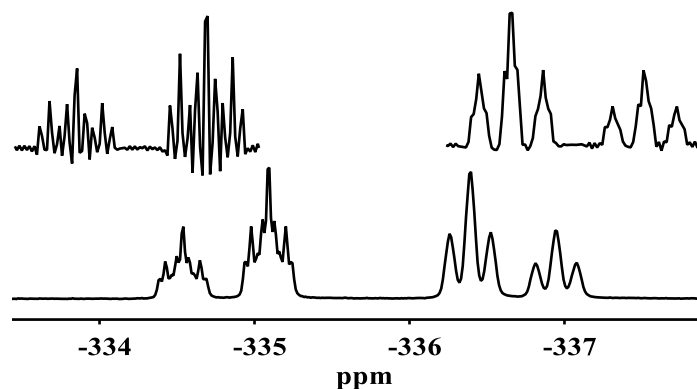


Abbildung 41. Ausschnitt des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums (282.4 MHz) von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) bei 263 K. Für die vergrößerten Ausschnitte wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -6.90 Hz, gb: 0 Hz.

Das breite Signal bei  $\delta = -65.7$  ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 1190$  Hz) kann dem [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anion zugeordnet werden.<sup>[150a,161]</sup> Für die beiden schwefelgebundenen Fluoratome zeigt das Resonanzsignal bei  $\delta = -36.8$  ppm ein Triplett von Dubletts von Dubletts in einem typischen Verschiebungsbereich für metallgebundene SF<sub>2</sub>-Einheiten.<sup>[13d,17d]</sup> Hervorgerufen wird dieses Aufspaltungsmuster durch die Kopplung der schwefelgebundenen Fluoratome zu den beiden äquivalenten Phosphorzentren der Phosphanliganden ( $^3J_{P,F} = 14$  Hz) und zu den metallgebundenen Fluoratomen ( $^3J_{F,F} = 11$  Hz und 8 Hz).<sup>[13d,17c,71a,71e,134-135,139,143]</sup> Das <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-NMR-Spektrum zeigt ein Korrelationssignal zwischen den Fluoridoliganden und den Fluoratomen des [SF<sub>2</sub>]-Liganden.

Die geometrieoptimierte Struktur<sup>x</sup> des kationischen Teils von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) in der Gasphase ist in *Abbildung 42* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen der Struktur sind in *Tabelle 19* aufgelistet.

<sup>x</sup> Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Mike Ahrens durchgeführt. Für Details siehe *Abschnitt 7.1*.

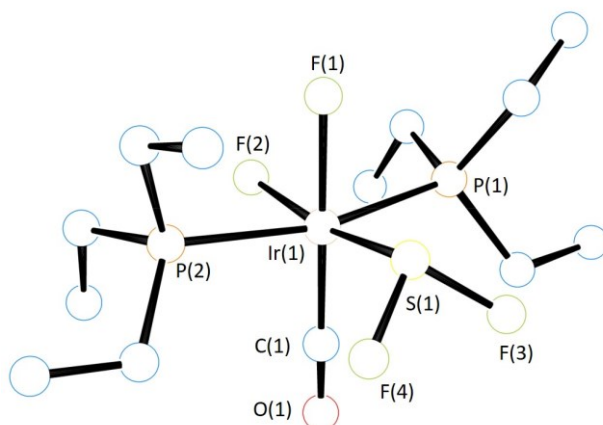


Abbildung 42. DFT-optimierte Struktur von des Kations von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**). Funktional: B3LYP. Basissätze: cc-pVTZ für Ir, P, F, C, S, O und H. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die Ir–P- und Ir–C-Bindungslängen der theoretischen Struktur von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> stehen im Einklang mit den Daten von Molekülstrukturen bekannter Iridium(III)-Komplexe.<sup>[63c,89,108b,140]</sup> Auch die S–F-Abstände sind vergleichbar mit denen in *trans*-[Pt(F)(SF<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] und in Organodifluorsulfonium Salzen, wie etwa [Et<sub>2</sub>NSF<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>].<sup>[13d,48c,53c,53g]</sup> Gegenüber der geometrieoptimierten Struktur von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**), ist der Abstand zwischen dem Schwefelatom und dem Iridium-Zentralmetall in *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> verkürzt. Die beiden S–F-Bindungen der SF<sub>2</sub>-Einheit sind ebenfalls kürzer als die des SF<sub>3</sub>-Liganden von **16** und spiegeln den Verlust des hypervalenten Charakters der S–F-Bindungen wider (vgl. *Abschnitt 4.2*). Gleichzeitig ist der Abstand zwischen dem Iridium-Zentralmetall und dem zum Schwefelatom *trans*-ständig angeordneten Fluoridoliganden für *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> geringer und deutet auf einen schwächeren *trans*-Einfluss des SF<sub>2</sub>-Liganden im Vergleich zum SF<sub>3</sub>-Liganden hin. Hinsichtlich der Ir–F-Bindung in *trans*-Position zum Carbonylliganden ist kein Unterschied zwischen den beiden Strukturen zu beobachten.

## 5. Reaktivitätsstudien an SF<sub>3</sub>-Komplexen

Tabelle 19. Ausgewählte berechnete Bindungslängen und -winkel in der DFT-optimierten Struktur des Kations von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**).

<i>cis,trans</i> -[Ir(F) <sub>2</sub> (SF <sub>2</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>			
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)–F(1)	1.9892	P(1)–Ir(1)–P(2)	165.62
Ir(1)–F(2)	1.9854	P(1)–Ir(1)–F(1)	85.12
Ir(1)–C(1)	1.8708	P(1)–Ir(1)–F(2)	84.73
Ir(1)–P(1)	2.4423	P(1)–Ir(1)–C(1)	94.51
Ir(1)–P(2)	2.4415	P(1)–Ir(1)–S(1)	94.01
Ir(1)–S(1)	2.1942	F(1)–Ir(1)–C(1)	179.43
C(1)–O(1)	1.1369	Ir(1)–C(1)–O(1)	179.73
S(1)–F(3)	1.6182	F(3)–S(1)–F(4)	92.75
S(1)–F(4)	1.6123	F(3)–S(1)–Ir(1)	109.17
		F(4)–S(1)–Ir(1)	109.93

Durch die gute Übereinstimmung des theoretischen IR-Spektrums von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mit dem Spektrum der Produktmischung, können die entsprechenden Banden von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) zugeordnet werden (*Abbildung 43*). Die Absorptionsbande der CO-Streckschwingung liegt bei  $\tilde{\nu} = 2064 \text{ cm}^{-1}$  und somit im typischen Bereich für terminale CO-Liganden an Iridiumzentren in der Oxidationsstufe +III.<sup>[63c,83,89,162]</sup> Unter der breiten Bande bei  $\tilde{\nu} = 758 \text{ cm}^{-1}$  sind symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen der SF<sub>2</sub>-Einheit in Kombination mit Gerüstschwingungen der Phosphanliganden<sup>[88]</sup> zusammengefasst. Im Vergleich dazu treten S-F-Valenzschwingung von Difluorosulfonium-Kationen mit organischen Resten im Bereich von  $\tilde{\nu} = 900 - 800 \text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[48d,53h,55,163]</sup> Die intensivsten Absorptionsbanden liegen bei  $\tilde{\nu} = 692 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 675 \text{ cm}^{-1}$  und repräsentieren die Schwingungsmoden des Hexafluoroarsenat-Anions.<sup>[55,161a,164]</sup> Daneben wird eine schwache Bande für die Ir–C≡O-Deformationsschwingung in der Ebene mit den Phosphoratomen bei  $\tilde{\nu} = 581 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung der [IrF<sub>2</sub>]-Einheit liegen unter der breiten Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 523 \text{ cm}^{-1}$  und somit bei höherer Energie als die Ir–F-Streckschwingungen der unter *Abschnitt 3.1.2* diskutierten Iridium(I)-Fluorido-Komplexe. Die Verschiebung der M–X-Streckschwingung (X = Cl, Br) zu höherer Energie bei Oxidation des Metallzentrums ist eine für Vaska-artige Komplexe typische Beobachtung und beruht auf der Herabsenkung der repulsiven

Wechselwirkung zwischen den d-Orbitalen des Metalls und den Elektronenpaaren des Halogenidoliganden.<sup>[165]</sup>

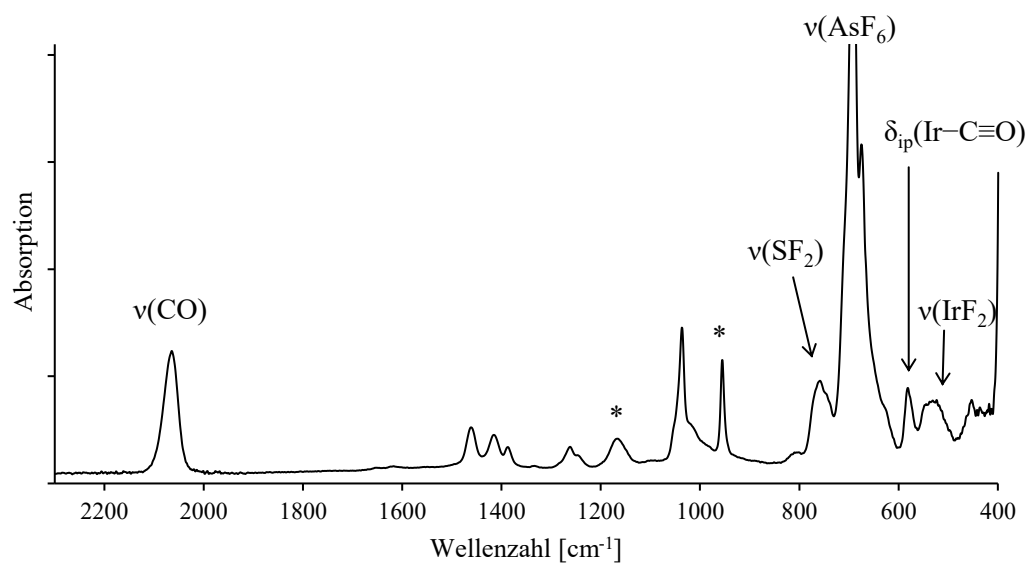


Abbildung 43. Ausschnitt des IR-Spektrums aus der Umsetzung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**28**) mit AsF<sub>5</sub>. \* = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>

### 5.1.3 Charakterisierung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)]

Die Charakterisierung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)] erfolgte auf Basis der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zwischen 243 K und 298 K. Da sich die Signale der Kationen von **30** und **31** nicht unterscheiden, werden stellvertretend nur die Daten für **30** diskutiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt bei 243 K drei Resonanzsignale bei  $\delta = 2.17$ , 1.15 und 1.01 ppm für *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (**30**). Die beiden Signale bei  $\delta = 2.17$  und 1.15 ppm werden dabei durch die Ethylreste der Phosphanliganden und das Dublett von Triplets bei  $\delta = 1.01$  ppm durch die Protonen des Methyl-Liganden hervorgerufen.<sup>[94a,95a,144]</sup> Unter <sup>31</sup>P-Entkopplung vereinfacht sich das Signal der Methyleinheit zu einem Dublett mit einer <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub>-Kopplung von 7.7 Hz. Wird stattdessen die <sup>19</sup>F-Domäne bei  $\delta = -375.9$  ppm entkoppelt, so resultiert dies in einem Triplett mit einer <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>-Kopplung von 6.9 Hz für die CH<sub>3</sub>-Gruppe. Die Aufspaltung durch die beiden Phosphoratome der Phosphanliganden ist vergleichbar mit Beträgen bekannter Iridium(III)-Methyl-Komplexe.<sup>[94a,95a,144]</sup>

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **30** bei 243 K wird ein Resonanzsignal bei  $\delta = 0.6$  ppm für die beiden äquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden detektiert. Das Signal spaltet zu einem Dublett von Triplets auf, wobei das Muster aus der Kopplung zu dem *cis*-ständigen Fluoridoliganden (<sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 37 Hz) und den beiden schwefelgebundenen Fluoratomen (<sup>3</sup>J<sub>P,F</sub> = 14 Hz) hervorgerufen wird. Beide Beträge liegen in einem charakteristischen Bereich für die jeweiligen Aufspaltungen.<sup>[13d,17c,63c-e,67o,71a,71e,83,134-135,139]</sup>

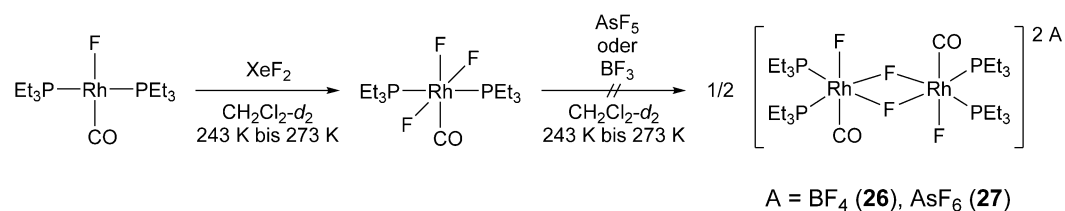
Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum bei 243 K zeigt für den kationischen Teil der Verbindung **30** zwei Resonanzsignale bei  $\delta = -17.5$  und  $-375.9$  ppm. Dem Fluoridoliganden ist dabei das Signal bei  $\delta = -375.9$  ppm zuzuordnen, welches zu einem Triplett von Triplets von Quartetts aufspaltet.<sup>[63c,71a,71e,72,83,108b,137]</sup> Dieses Aufspaltungsmuster resultiert aus der Kopplung zu den *cis*-ständigen Phosphorzentren der Phosphanliganden (<sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 37 Hz), sowie den beiden schwefelgebundenen Fluoratomen (<sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 8 Hz) und den Protonen des Methyl-Liganden (<sup>3</sup>J<sub>F,H</sub> = 8 Hz).<sup>[13d,17c,63c-e,67o,71a,71e,83,143]</sup> Unter <sup>1</sup>H-Entkopplung

vereinfacht sich das Signal entsprechend zu einem Triplet von Triplets. Das Resonanzsignal bei  $\delta = -17.5$  ppm entspricht den schwefelgebundenen Fluoratomen und liegt in einem für SF<sub>2</sub>-Liganden charakteristischen Verschiebungsbereich.<sup>[13d,17d]</sup> Mit einem Triplet von Dubletts zeigt sich das erwartete Aufspaltungsmuster durch die Kopplung zu den beiden Phosphorzentren ( $^3J_{P,F} = 14$  Hz) und dem Fluoridoliganden ( $^3J_{F,F} = 8$  Hz).<sup>[13d,17c,71a,71e,134-135,139,143]</sup> Für das jeweilige Anion wird im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum für *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)] ein Signal bei  $\delta = -151.7$  bzw.  $-66.0$  ppm detektiert.<sup>[150a,160-161]</sup>

Der Difluorosulfoniumkomplex *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (**30**) zeigt im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum vier Resonanzen bei  $\delta = 167.7$ , 14.2, 7.1 und  $-6.1$  ppm. Für das Kohlenstoffatom des Methyl­liganden wird ein Dublett von Triplets bei  $\delta = -6.1$  ppm detektiert, welches aus der Kopplung des Kohlenstoffatoms mit dem *cis*-ständigen Fluoratom ( $^2J_{C,F} = 20$  Hz) und den beiden *cis*-ständigen, äquivalenten Phosphorzentren der Phosphanliganden ( $^2J_{C,P} = 7$  Hz) resultiert.<sup>[71-72,96]</sup> Das virtuelle Triplet bei  $\delta = 14.8$  ppm und das Singulett bei  $\delta = 7.1$  ppm können den Kohlenstoffatomen der Phosphanliganden zugeordnet werden.<sup>[85]</sup> Für das Kohlenstoffatom der Carbonyleinheit wird bei  $\delta = 167.7$  ppm ein Multiplett detektiert. Aufgrund der Signaltbreite ( $\Delta\nu_{1/2} = 30$  Hz) kann auf eine *cis*-Anordnung des Carbonylliganden zum Fluoridoliganden geschlossen werden, da  $^2J_{C,F}$ -*trans*-Aufspaltungen typischerweise Beträge im Bereich von 60 bis 80 Hz aufweisen.<sup>[63d,67o,71a,71e,72]</sup> In den <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC- und HMQC-Spektren von **30** ist neben den erwarteten Signalen der Ethyl- und Methylgruppen auch eine Korrelation der Protonen des Methyl­liganden mit dem Carbonylkohlenstoff sichtbar.

#### 5.1.4 Charakterisierung von *cis,cis*-[M(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [M = Rh, A = BF<sub>4</sub> (**26**), AsF<sub>6</sub> (**27**); M = Ir, A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)]

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, zerfallen die vorgestellten Difluorsulfoniumkomplexe *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [M = Rh, A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**); M = Ir, A = AsF<sub>6</sub> (**28**)] und *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)] unter Bildung der bimetallischen Komplexe *cis,cis*-[M(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [M = Rh, A = BF<sub>4</sub> (**26**), AsF<sub>6</sub> (**27**); M = Ir, A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)] (siehe *Schema 31-33*). Für alle Difluorosulfoniumkomplexe wird dabei SF<sub>4</sub> freigesetzt. Zusätzlich zeigen die Difluoridokomplexe **24**, **25** und **28** die Bildung geringer Mengen eines weiteren Schwefelfluorids, wobei es sich auf Basis des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums vermutlich um SSF<sub>2</sub> (δ<sub>19F</sub> = 78.5 ppm) handelt.<sup>[27e,166]</sup> In der Zerfallsreaktion der Methylkomplexe **30** und **31** zeigen die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren Hinweise auf die Bildung von [CH<sub>3</sub>SF<sub>2</sub>][A] und CH<sub>3</sub>SOF.<sup>[48a,48d,167]</sup> Aufgrund der geringen Siedepunkte der gebildeten Schwefelfluoride ist eine Quantifizierung auf Basis der Integrale im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum nicht möglich.<sup>[159]</sup> Im Falle des Iridium-Difluorido-Komplexes **28** läuft diese Zerfallsreaktion deutlich langsamer ab als für die Iridium-Methylkomplexe **30** und **31** und die Rhodium-Difluorido-Komplexe **24** und **25**. Zudem ist die Bildung der bimetallischen Rhodiumkomplexe **26** und **27** selektiver als die der analogen Iridiumverbindungen **29** und **32** (siehe *Abschnitt 8.3, Abbildung 72*). Versuche die bimetallischen Rhodiumkomplexe **26** und **27** unabhängig durch die Umsetzung von *mer,trans*-[Rh(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit BF<sub>3</sub> bzw. AsF<sub>5</sub> darzustellen, waren nicht erfolgreich. Der Trifluoridokomplex *mer,trans*-[Rh(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] konnte durch die Reaktion von XeF<sub>2</sub> mit *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub> bei 273 K erhalten und auf Basis der NMR-spektroskopischen Daten identifiziert werden (*Schema 34*).<sup>[17a,63c]</sup> Die Darstellung des analogen Iridiumkomplexes über die Umsetzung von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) mit XeF<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub> bei 298 K gelang nicht selektiv und lieferte ein Produktgemisch aus *mer,trans*-[Ir(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], *cis,trans*-[Ir(Cl)(F)<sub>2</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (in einem Integralverhältnis von 1:2.5 auf Basis der NMR-Spektren) und CH<sub>2</sub>ClF-d<sub>2</sub>. Alle NMR-spektroskopischen Daten der Produkte stimmen mit literaturbekannten Werten überein.<sup>[17a,63c,168]</sup>



Schema 34. Darstellung von *mer,trans*-[Rh(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] durch die Umsetzung von *trans*-[Rh(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit XeF<sub>2</sub>.

#### 5.1.4.1 *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)]

Die Charakterisierung von *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)] erfolgte auf Basis der <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zwischen 243 K und 298 K und einer Röntgenkristallstrukturanalyse. Zusätzlich wurden DFT-Berechnungen zur Optimierung der Struktur des kationischen Teils von **29** und **32** durchgeführt. Da sich die NMR-spektroskopischen Daten der beiden Verbindungen kaum unterscheiden, bezieht sich die folgende Diskussion auf den Komplex **29**.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt für den bimetallichen Komplex **29** ein Muster höherer Ordnung bei δ = 11.7 ppm, welches den inäquivalenten Phosphoratomen der Phosphanliganden entspricht (Abbildung 44, oben). Das Resonanzsignal von **29** wurde als AA'A''<sub>2</sub>XX'YY'-Spinsystem (A = <sup>31</sup>P, X = μ-<sup>19</sup>F, Y = <sup>19</sup>F) beschrieben und der Wert der chemischen Verschiebung, sowie die Beträge der Kopplungskonstanten durch eine Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums bestimmt (Abbildung 44, unten). Zwar sind bislang keine Komplexe dieser Art bekannt, jedoch weist das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum Parallelen zu den Spektren der binuklearen Rh(I)-Komplexe [{Rh(μ-F)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} und [{Rh(μ-F)(dipp)<sub>2</sub>}] auf.<sup>[63d,67e]</sup> Die Kopplung der Phosphanliganden zu den jeweils *trans*-ständigen verbrückenden Fluoratomen beträgt 157 Hz und ist vergleichbar mit <sup>2</sup>J<sub>P,F-trans</sub>-Aufspaltungen in bi- und monometallischen Rhodium(I)-Komplexen, sowie [{Ir(COF)(F)(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}{Cl}].<sup>[63d,67e,67g,67k,71e,169]</sup> Auch für fluoridoverbrückte Osmium-, Ruthenium- und Nickel-Phosphan-Komplexe wurden ähnliche Beträge detektiert.<sup>[170]</sup> Die Aufspaltung des Resonanzsignals in der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-Domäne durch die *cis*-ständigen Fluorkerne liegt, sowohl für die verbrückenden Fluoridoliganden, als auch für das terminale Fluoratom



mit  $^2J_{P,F} = 8$  Hz bzw. 3 Hz deutlich unter den Beträgen monometallischer Iridium- und Rhodium(III)-Komplexe.<sup>[17c,63c,71a,71e,83]</sup> Vergleichbare Werte für die Beträge von  $^2J_{P,F}$ -Kopplungen wurden aber bereits für bimetallische Fluoridokomplexe, wie beispielsweise  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-F})(\text{PiPr}_3)_2\}_2]$ , beobachtet.<sup>[63d,170a,170c]</sup> Im Vergleich zu  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-F})(\text{PiPr}_3)_2\}_2]$  und  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-F})(\text{dipp})\}_2]$  ist die  $^2J_{P,P}$ -Kopplung der *cis*-ständigen Phosphorzentren von *cis,cis*- $[\text{Ir}(\text{F})(\mu\text{-F})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]_2[\text{AsF}_6]_2$  (**29**) mit 13 Hz deutlich schwächer, stimmt aber mit den Beträgen bi- und monometallischer Rhodium(III)- und Iridium(III)-Komplexe überein.<sup>[63d,67e,71e,133,134c,135,171]</sup>

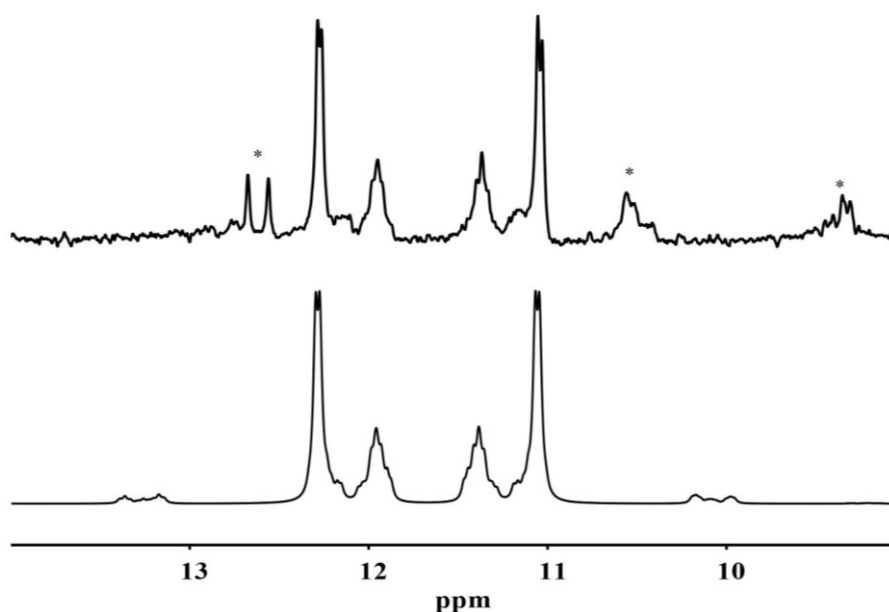


Abbildung 44. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz) von *cis,cis*- $[\text{Ir}(\text{F})(\mu\text{-F})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]_2[\text{AsF}_6]_2$  (**29**) bei 298 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -3 Hz. Die Simulation als AA'A''<sub>2</sub>XX'YY'-Spinsystem (A =  $^{31}\text{P}$ , X =  $\mu\text{-}^{19}\text{F}$ , Y =  $^{19}\text{F}$ ) lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten:  $\delta = 11.671$  ppm,  $^2J_{A,A'} = -13.46$  Hz,  $^4J_{A,A''} = ^4J_{A',A''} = 2.15$  Hz,  $^2J_{A,X} = ^2J_{A',X'} = 156.98$  Hz,  $^2J_{A,X''} = ^2J_{A',X''} = -7.55$  Hz,  $^2J_{A,Y} = ^2J_{A',Y'} = -2.89$  Hz,  $^4J_{A,Y''} = ^4J_{A',Y''} = -0.13$  Hz,  $^2J_{X,X'} = -159.36$  Hz,  $^2J_{X,Y} = ^2J_{X',Y'} = ^2J_{X'',Y''} = ^2J_{X',Y''} = -108.63$  Hz,  $^4J_{Y,Y'} = 0.76$  Hz. \* = unbekannte Zerfallsprodukte

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt für Komplex **29** zwei Signale gleichen Integrals bei  $\delta = -247.7$  und  $-307.1$  ppm (Abbildung 45, oben). Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Werte der Kopplungskonstanten wurden durch eine Simulation des Spektrums als AA'A''<sub>2</sub>XX'YY'-Spinsystem (A =  $^{31}\text{P}$ , X =  $\mu\text{-}^{19}\text{F}$ , Y =  $^{19}\text{F}$ ) bestimmt (Abbildung 45, unten). Das Resonanzsignal bei  $\delta = -307.1$  ppm kann den beiden verbrückenden Fluoratomen zugeordnet werden, welche sich hinsichtlich der chemischen Verschiebung nur geringfügig von

[{Rh( $\mu$ -F)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] und [{Rh( $\mu$ -F)(dippp)}<sub>2</sub>] unterscheiden und gut mit dem Wert für [Ir(bt)<sub>2</sub>( $\mu$ -F)]<sub>2</sub> (bt = 2-phenylbenzo[d]thiazolyl) übereinstimmen.<sup>[63d,67e,172]</sup> Die Kopplung zwischen den beiden verbrückenden Fluoratomen ist mit 159 Hz deutlich stärker als in den genannten Rhodium(I)-Komplexen und ist eher mit [{M( $\mu$ -F)<sub>3</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>} {BPh<sub>4</sub>}] (M = Ru, Os) vergleichbar.<sup>[63d,67e,170c]</sup> Durch die Kopplung zu den Phosphanliganden in *cis*- bzw. *trans*-Position werden die Aufspaltungen von 157 Hz und 8 Hz hervorgerufen und bestätigen somit die aus der Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums von *cis,cis*-[Ir(F)( $\mu$ -F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**) erhaltenen Beträge der Kopplungskonstanten. Daneben wird auch eine Kopplung zu dem terminalen Fluoratom in *cis*-Position von 109 Hz beobachtet, welche mit den Beträgen der <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub>-Kopplungen bekannter und der in *Abschnitt 4.1* und *4.2* vorgestellten monometallischen Verbindungen übereinstimmt.<sup>[17a,63c,72,108b,137]</sup>

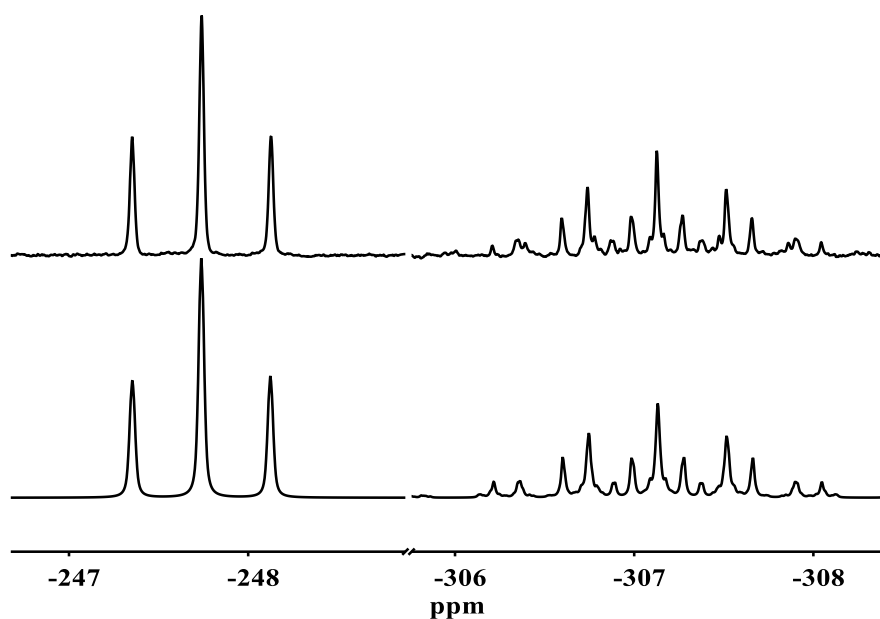


Abbildung 45. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.4 MHz) von *cis,cis*-[Ir(F)( $\mu$ -F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**) bei 298 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: 2 Hz. Die Simulation als AA'A''<sub>2</sub>XX'YY'-Spinsystem (A = P, X =  $\mu$ -F, Y = F) lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten: F:  $\delta$  = -247.740 ppm,  $\mu$ -F:  $\delta$  = -307.131 ppm, <sup>2</sup>J<sub>A,A'</sub> = -13.46 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A,A''</sub> = <sup>4</sup>J<sub>A',A''</sub> = 2.15 Hz, <sup>2</sup>J<sub>A,X</sub> = <sup>2</sup>J<sub>A',X'</sub> = 156.98 Hz, <sup>2</sup>J<sub>A,X'</sub> = <sup>2</sup>J<sub>A',X</sub> = -7.55 Hz, <sup>2</sup>J<sub>A,Y</sub> = <sup>2</sup>J<sub>A',Y</sub> = -2.89 Hz, <sup>4</sup>J<sub>A,Y'</sub> = <sup>4</sup>J<sub>A',Y'</sub> = -0.13 Hz, <sup>2</sup>J<sub>X,X'</sub> = -159.36 Hz, <sup>2</sup>J<sub>X,Y</sub> = <sup>2</sup>J<sub>X',Y</sub> = <sup>2</sup>J<sub>X,Y'</sub> = <sup>2</sup>J<sub>X',Y'</sub> = -108.63 Hz, <sup>4</sup>J<sub>Y,Y'</sub> = 0.76 Hz.

Das Resonanzsignal bei  $\delta$  = -247.7 ppm entspricht den terminalen Fluoratomen des bimetallischen Komplex **29** und zeigt neben der <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub>-Kopplung (109 Hz) auch

die Aufspaltung durch die Kopplung zu den Phosphorzentren in *cis*-Position ( $^2J_{F,P} = 3$  Hz). Der Wert der chemischen Verschiebung unterscheidet sich deutlich von bekannten Iridium(III)-Fluorido-Carbonyl-Komplexen ( $\delta = -300$  ppm bis  $-450$  ppm) und ist eher mit Verschiebungswerten von Iridium(I)-Fluorido-Komplexen ( $\delta = -150$  ppm bis  $-300$  ppm) zu vergleichen (siehe *Abschnitte 3.1.2, 4.2 und 5.1*).<sup>[17a,17c,17d,63c,67c,68,84]</sup> Zusätzlich wird im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von *cis,cis*-[Ir(F)( $\mu$ -F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)] auch ein Signal für das jeweilige Anion bei  $\delta = -152.3$  ppm bzw.  $-66.0$  ppm detektiert.<sup>[150a,160-161]</sup>

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **29** konnten aus einer gesättigten Lösung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) in Dichlormethan bei 243 K erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  in Form gelber Fragmente. In der asymmetrischen Einheit sind zwei monometallische *cis,cis*-[IrF<sub>2</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Fragmente, sowie zwei [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anionen und ein CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Molekül enthalten. Da sich die beiden kationischen Einheiten hinsichtlich Bindungslängen und -winkel nicht unterscheiden, ist in *Abbildung 46* nur die Struktur im Festkörper von einer der [*cis,cis*-{IrF<sub>2</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>-Einheiten dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der asymmetrischen Einheit sind in *Tabelle 20* aufgelistet.

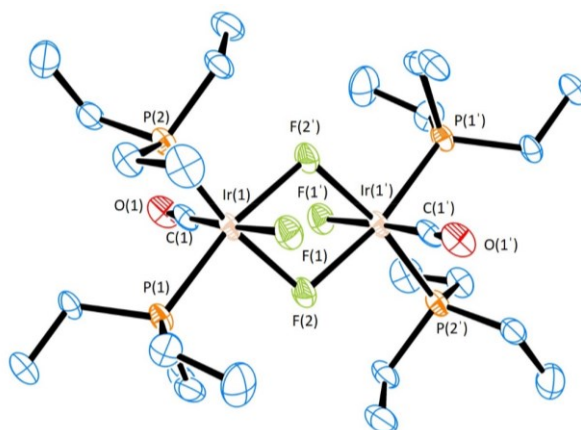


Abbildung 46. ORTEP Diagramm eines Moleküls aus der Struktur des Komplexes *cis,cis*-[Ir(F)( $\mu$ -F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**) im Festkörper. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome, sowie der beiden [AsF<sub>6</sub>]-Anionen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

## 5. Reaktivitätsstudien an SF<sub>3</sub>-Komplexen

Tabelle 20. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Festkörperstruktur von *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)–F(1)	1.970(5)	F(1)–Ir(1)–F(2)	82.0(3)
Ir(1)–F(2)	2.133(8)	F(1)–Ir(1)–C(2)	173.4(4)
Ir(1)–C(1)	1.889(9)	F(1)–Ir(1)–P(1)	89.4(2)
Ir(1)–P(1)	2.289(3)	F(1)–Ir(1)–P(2)	94.6(2)
Ir(1)–P(2)	2.279(3)	F(2)–Ir(1)–P(2)	168.7(2)
O(1)–C(1)	1.11(1)	Ir(1)–C(2)–O(2)	177(1)
Ir(2)–F(3)	1.979(6)	P(1)–Ir(1)–P(2)	96.7(1)
Ir(2)–F(4)	2.140(7)	F(3)–Ir(2)–F(4)	82.6(3)
Ir(2)–C(2)	1.84(1)	F(3)–Ir(2)–C(2)	175.8(4)
Ir(2)–P(3)	2.287(3)	F(3)–Ir(2)–P(3)	92.5(2)
Ir(2)–P(4)	2.283(4)	F(3)–Ir(2)–P(4)	88.7(2)
O(2)–C(2)	1.14(1)	F(4)–Ir(2)–P(4)	168.2(2)
Ir(1)–Ir(1')	3.3255(7)	Ir(2)–C(2)–O(2)	178(1)
Ir(2)–Ir(2')	3.3462(8)	P(3)–Ir(2)–P(4)	96.8(1)

Das Iridiumzentrum befindet sich in einer leicht verzerrten oktaedrischen Koordinationsgeometrie, wobei die Bindungswinkel mit denen der Struktur von *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**23**) vergleichbar sind. Im Verhältnis zu monometallischen Iridium(III)-Verbindungen sind die Abstände zwischen den Phosphorzentren und dem Iridiumatom etwas verkürzt.<sup>[140]</sup> Dies ist auf den in *trans*-Einfluss des zum Phosphan *trans*-ständigen, verbrückenden Fluoridoliganden zurückzuführen.<sup>[173]</sup> Der Abstand des Iridium-Zentralmetalls zu dem verbrückenden Fluoratom ist mit 2.133(8) Å etwas größer als der Ir–F-Abstand terminaler Fluoridoliganden an Iridium(III)-Komplexen, aber gut mit den Bindungsabständen der Struktur von [Ir(bt)<sub>2</sub>(μ-F)]<sub>2</sub> (bt = 2-phenylbenzo[*d*]thiazolyl) vergleichbar.<sup>[63c,89,108b,172]</sup> Für das terminale Fluoratom zeigt sich hingegen eine Ir–F-Bindungslänge, welche mit 1.970(5) Å im Erwartungsbereich von Iridium(III)-Fluoridokomplexen liegt.<sup>[63c,89,108b]</sup> Auch die Abstände zwischen dem Iridium- und Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff- und Sauerstoffatom sind vergleichbar mit bekannten Iridium(III)-Komplexen.<sup>[140a,140c,140d]</sup> Die Abstände zwischen den Iridiumzentren zeigen mit 3.3255(7) Å bzw. 3.3462(8) Å keine Hinweise auf eine intramolekulare Metall–Metall-Bindung.<sup>[174]</sup> Beide Hexafluoroarsenat-Einheiten weisen die typische oktaedrische Koordination des Arsenatoms auf und stimmen hinsichtlich

der Bindungslängen und -winkel mit den Werten literaturbekannter Verbindungen überein.<sup>[164a,175]</sup>

Die aus DFT-Berechnungen<sup>x</sup> erhaltene Minimumstruktur des Kations von *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)] zeigt gegenüber der Molekülstruktur im Festkörper nur geringe Abweichungen in den jeweiligen Bindungslängen und -winkeln. Die entsprechende Struktur in der Gasphase ist in *Abbildung 47* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen der Struktur sind in *Tabelle 21* angeführt.

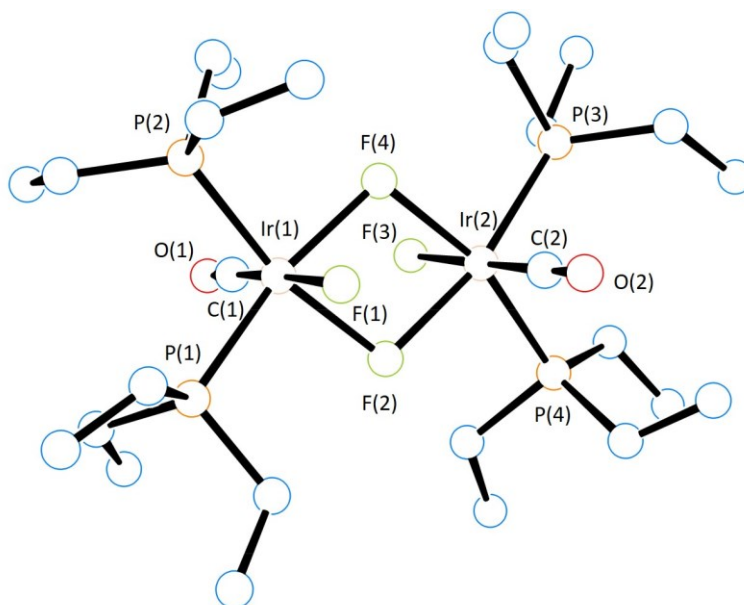


Abbildung 47. DFT-optimierte Struktur des Kations von *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)]. Funktional: B3LYP. Basissätze: cc-pVTZ für Ir, P, F, C, O und H. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

<sup>x</sup> Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Mike Ahrens durchgeführt. Für Details siehe *Abschnitt 7.1*.

## 5. Reaktivitätsstudien an SF<sub>3</sub>-Komplexen

Tabelle 21. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der DFT-optimierten Struktur des Kations von *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)].

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Ir(1)–C(1)	1.8627	F(1)–Ir(1)–C(1)	175.76
Ir(1)–F(1)	1.9809	F(1)–Ir(1)–P(1)	87.16
Ir(1)–F(2)	2.1500	F(1)–Ir(1)–P(2)	89.38
Ir(1)–F(4)	2.1428	F(1)–Ir(1)–F(2)	82.64
Ir(1)–P(1)	2.3357	F(1)–Ir(1)–F(4)	84.71
Ir(1)–P(2)	2.3249	Ir(1)–C(1)–O(4)	177.93
O(1)–C(1)	1.1461	F(2)–Ir(1)–F(4)	77.97
Ir(2)–C(2)	1.8643	F(2)–Ir(2)–F(4)	78.16
Ir(2)–F(3)	1.9783	F(3)–Ir(2)–F(2)	82.88
Ir(2)–F(2)	2.1468	F(3)–Ir(2)–F(4)	84.30
Ir(2)–F(4)	2.1370	F(3)–Ir(2)–P(3)	82.11
Ir(2)–P(3)	2.3161	F(3)–Ir(2)–P(4)	84.52
Ir(2)–P(4)	2.3236	F(3)–Ir(2)–C(2)	174.78
O(2)–C(2)	1.1461	Ir(2)–C(2)–O(2)	177.82
Ir(1)–Ir(1)	3.3295		

### 5.1.4.2 *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**)]

Die Charakterisierung von *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**)] erfolgte auf Basis der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren zwischen 243 K und 298 K. Da sich die Daten der beiden Verbindungen kaum unterscheiden, werden die NMR-Spektren im Folgenden nur für Verbindung **24** diskutiert.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des bimetallischen Komplexes **24** werden drei Signale bei δ = 2.32, 2.09 und 1.28 ppm detektiert. Die überlappenden Signale bei δ = 2.32 und 2.09 ppm sind den Protonen der Methyleinheiten Triethylphosphanliganden zuzuordnen und weisen in Summe ein Integralverhältnis von 2:3 zu dem Resonanzsignal bei δ = 1.28 ppm auf.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup> Die Protonen der Methylgruppen der Phosphanliganden erzeugen ein Dublett von Triplets bei δ = 1.28 ppm mit charakteristischen Beträgen für die <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>- (18.6 Hz) und <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungen (7.4 Hz), welches sich unter <sup>31</sup>P-Entkopplung zu einem Triplett vereinfacht.<sup>[101,115a,131a,131b]</sup> Im Gegensatz zu allen anderen Komplexen, welche in dieser Arbeit diskutiert werden, weist das Resonanzsignal der CH<sub>3</sub>-Einheiten der Phosphanliganden keine virtuelle Kopplung auf und zeigt deshalb die *cis*-Anordnung der Phosphanliganden.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**24**) zeigt ein Muster höherer Ordnung bei einer Verschiebung von  $\delta = 68.9$  ppm (Abbildung 48, oben). Sowohl der Wert der chemischen Verschiebung als auch die Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch die Simulation des Resonanzsignals als AA'A''<sub>2</sub>MM'XX'YY'-Spinsystem bestimmt (A =  $^{31}\text{P}$ , M =  $^{103}\text{Rh}$ , X = μ- $^{19}\text{F}$ , Y =  $^{19}\text{F}$ ; Abbildung 48, unten).

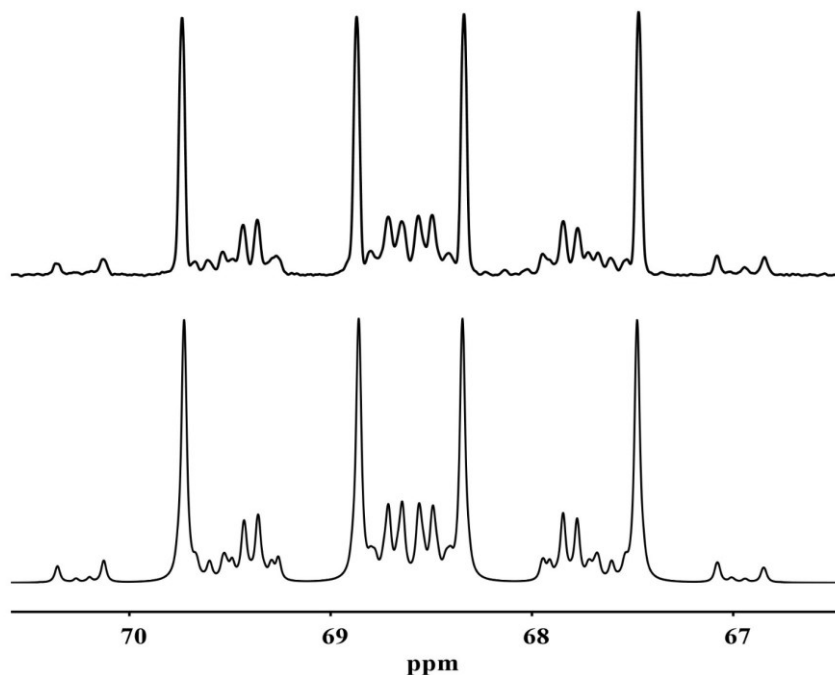


Abbildung 48. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz) von *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**24**) bei 243 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -0.3 Hz, gb: 1 Hz. Die Simulation als AA'A''<sub>2</sub>MM'XX'YY'-Spinsystem (A =  $^{31}\text{P}$ , M =  $^{103}\text{Rh}$ , X = μ- $^{19}\text{F}$ , Y =  $^{19}\text{F}$ ) lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten:  $\delta = 68.964$  ppm,  $^2J_{\text{A,A}'} = -18.04$  Hz,  $^4J_{\text{A,A}''} = ^4J_{\text{A}',\text{A}''} = 0.35$  Hz,  $^1J_{\text{A,M}} = ^1J_{\text{A}',\text{M}} = 105.59$  Hz,  $^3J_{\text{A,M}'} = ^3J_{\text{A}',\text{M}'} = -0.30$  Hz,  $^2J_{\text{A,X}} = ^2J_{\text{A}',\text{X}} = 163.82$  Hz,  $^2J_{\text{A,X}'} = ^2J_{\text{A}',\text{X}'} = 4.49$  Hz,  $^2J_{\text{A,Y}} = ^2J_{\text{A}',\text{Y}} = -1.15$  Hz,  $^4J_{\text{A,Y}'} = ^4J_{\text{A}',\text{Y}'} = -0.13$  Hz,  $^1J_{\text{M,X}} = ^1J_{\text{M,X}'} = ^1J_{\text{M}',\text{X}} = ^1J_{\text{M}',\text{X}'} = -39.74$  Hz,  $^1J_{\text{M,Y}} = ^1J_{\text{M}',\text{Y}} = 102.26$  Hz,  $^1J_{\text{M,Y}'} = ^1J_{\text{M}',\text{Y}'} = -0.20$  Hz,  $^2J_{\text{X,X}'} = -101.88$  Hz,  $^2J_{\text{X,Y}} = ^2J_{\text{X',Y}} = ^2J_{\text{X,Y}'} = ^2J_{\text{X',Y}'} = -90.21$  Hz,  $^4J_{\text{Y,Y}'} = 0.76$  Hz.

Im Vergleich zu dem Resonanzsignal von *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**) ist das Signal der Phosphorkerne von **24** zu tieferem Feld verschoben. Ähnliche Tendenzen in der chemischen Verschiebung des Resonanzsignals der Phosphorzentren wurden bereits für bimetallische Rhodium- bzw. Iridium-Komplexe in der Oxidationsstufe +I beobachtet.<sup>[104f,176]</sup> Auch für den Rhodiumkomplex **24** liegt die Kopplung der Phosphorkerne zu dem entsprechenden verbrückenden Fluoratom in *trans*-

Anordnung mit 164 Hz im Bereich bekannter Verbindungen.<sup>[63d,67e,67g,67k,71e,169-170]</sup> Die Aufspaltungen des Signals durch die Kopplung zu dem verbrückenden und dem terminalen Fluoratom sind mit 4 Hz und 1 Hz kleiner als in monometallischen Iridium- und Rhodium(III)-Komplexen, stimmen aber mit den Werten des Iridiumkomplexes *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**) überein.<sup>[17c,63c,71a,71e,83]</sup> Für die Kopplung zwischen den beiden *cis*-ständigen Phosphorzentren zeigt sich mit 18 Hz eine Aufspaltung, welche den Beträgen bi- und monometallischer Iridium- und Rhodium-Komplexe entspricht.<sup>[63d,67e,71e,133,134c,135,171]</sup> Die <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub>-Kopplung ist mit 106 Hz im Erwartungsbereich für bimetallische Rhodium(III)-Komplexe.<sup>[133,171,177]</sup>

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt für den kationischen Teil von *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**24**) zwei Resonanzsignale gleichen Integrals bei einer chemischen Verschiebung von δ = -269.5 und -333.6 ppm (Abbildung 49, oben). Die Werte der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstante wurden durch die Simulation der Signale als AA'A''<sub>2</sub>MM'XX'YY'-Spinsystem bestimmt (A = <sup>31</sup>P, M = <sup>103</sup>Rh, X = μ-<sup>19</sup>F, Y = <sup>19</sup>F) bestimmt und stimmen im Allgemeinen gut mit den Werten von **29** überein (Abbildung 49, unten). Das Signal bei δ = -333.6 ppm entspricht den verbrückenden Fluoratomen und unterscheidet sich somit kaum von den Verschiebungswerten der verbrückenden Fluoridoliganden bimetallischer Rhodium(I)-Komplexe.<sup>[63d,67e]</sup> Die Kopplung zwischen den beiden verbrückenden Fluorkernen ist mit 102 Hz schwächer als im analogen Iridiumkomplex **29**, gleichzeitig aber um etwa 30 Hz stärker als in den Rhodium(I)-Komplexen [{Rh(μ-F)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> und [{Rh(μ-F)(dipp)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>.<sup>[63d,67e]</sup> Im Vergleich zu monometallischen Rhodium(III)-Komplexen zeigt sich mit 90 Hz eine etwas kleinere Aufspaltung durch die *cis*-ständigen terminalen Fluoratome.<sup>[17a,63c,72,108b,137]</sup> Auch die Kopplung der verbrückenden Fluorzentren zu den Rhodiumkernen ist mit 40 Hz deutlich schwächer als für monometallische Verbindungen und ähnelt den Beträgen der <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub>-Aufspaltung von [{Rh(μ-F)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (<sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 42 Hz) und [{Rh(μ-F)(dipp)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (<sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 27 Hz).<sup>[17a,17b,63d,67e]</sup> Das Resonanzsignal der verbrückenden Fluoratome zeigt die Kopplung zu den Phosphorkernen in *cis*- (<sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 4 Hz) bzw. *trans*-Position (<sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 164 Hz) und bestätigt die Beträge, welche aus der der Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums von **24** erhalten wurden. Den terminalen Fluoratomen



des Komplexes *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**24**) ist das Signal bei  $\delta = -269.5$  ppm zuzuordnen. Im Vergleich mit anderen Rhodium(III)-Fluoridokomplexen ist dies ein eher ungewöhnlicher Verschiebungsbereich, da die Fluoratome typischerweise bei höherem Feld zu finden sind.<sup>[17a,17b,17g,67k,108b,136,147]</sup> Neben den zuvor beschriebenen Aufspaltungen durch die Phosphoratome ( $^2J_{P,F} = 1$  Hz) und die verbrückenden Fluoratome ( $^2J_{F,F} = 90$  Hz) wird eine  $^1J_{Rh,F}$ -Kopplung von 102 Hz erhalten. Diese liegt im Bereich der in dieser Arbeit vorgestellten monometallischen Rhodium(III)-Verbindung, aber auch dem Bereich literaturbekannter Beispiele.<sup>[17a,17b]</sup> Zusätzlich wird im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**)] ein Signal für das jeweilige Anion bei  $\delta = -152.1$  bzw.  $-65.5$  ppm detektiert.<sup>[150a,160-161]</sup>

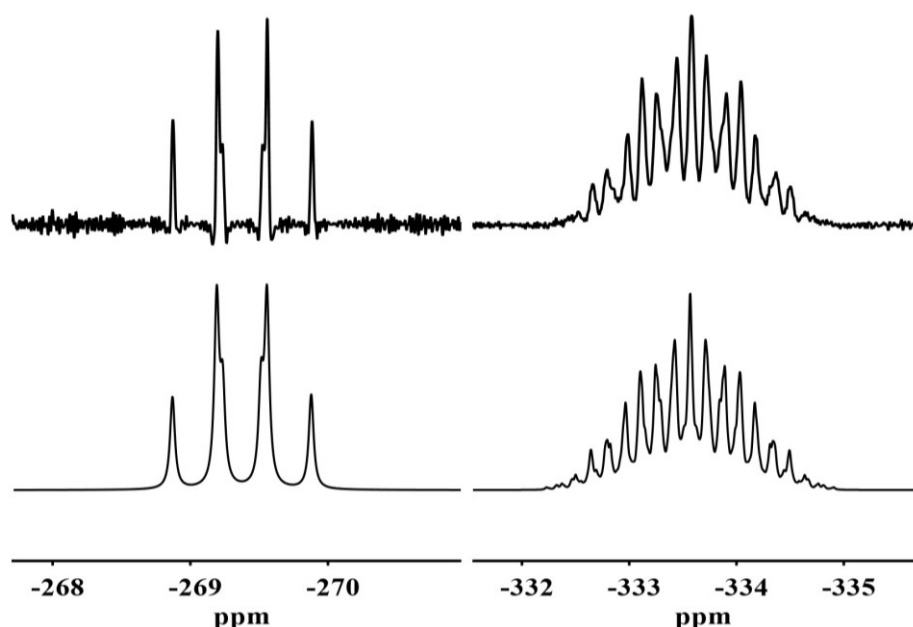
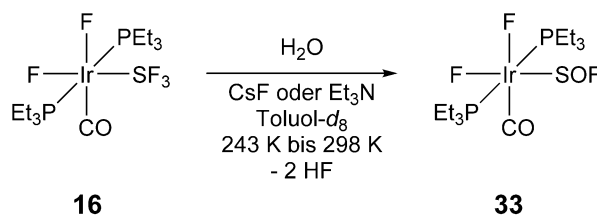


Abbildung 49. Resonanzsignale des experimentellen (oben) und simulierten (unten) <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.4 MHz) des kationischen Teils von *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**24**) bei 243 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: links: lb: -18.3 Hz, gb: 7.5 Hz; rechts: lb: -1.4 Hz, gb: 3.3 Hz. Die Simulation als AA'A''<sub>2</sub>MM'XX'YY'-Spinsystem (A = P, M = Rh, X = μ-F, Y = F) lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten: F:  $\delta = -269.537$  ppm, μ-F:  $\delta = -333.581$  ppm,  $^2J_{A,A'} = -18.04$  Hz,  $^4J_{A,A''} = ^4J_{A',A''} = 0.35$  Hz,  $^1J_{A,M} = ^1J_{A',M} = 105.59$  Hz,  $^3J_{A,M'} = ^3J_{A',M'} = -0.30$  Hz,  $^2J_{A,X} = ^2J_{A',X'} = 163.82$  Hz,  $^2J_{A,X'} = ^2J_{A',X} = 4.49$  Hz,  $^2J_{A,Y} = ^2J_{A',Y} = -1.15$  Hz,  $^4J_{A,Y'} = ^4J_{A',Y'} = -0.13$  Hz,  $^1J_{M,X} = ^1J_{M,X'} = ^1J_{M',X} = ^1J_{M',X'} = -39.74$  Hz,  $^1J_{M,Y} = ^1J_{M',Y'} = 102.26$  Hz,  $^1J_{M,Y'} = ^1J_{M',Y} = -0.20$  Hz,  $^2J_{X,X'} = -101.88$  Hz,  $^2J_{X,Y} = ^2J_{X',Y} = ^2J_{X,Y'} = ^2J_{X',Y'} = -90.21$  Hz,  $^4J_{Y,Y'} = 0.76$  Hz.

## 5.2 Hydrolyse metallgebundener SF<sub>3</sub>-Einheiten

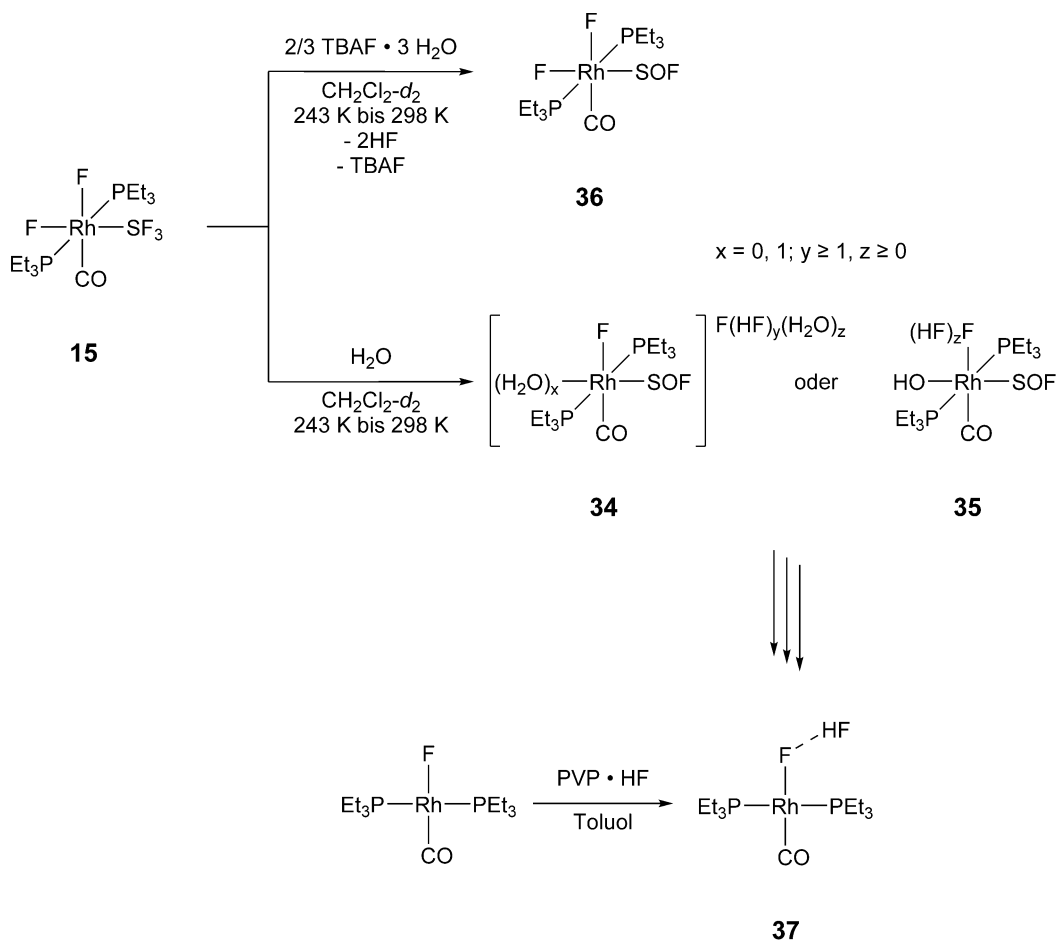
Eine weitere Gemeinsamkeit von SF<sub>4</sub> und seinen organo- bzw. metallsubstituierten Derivaten ist deren Hydrolyseempfindlichkeit.<sup>[3a,10,12,39b]</sup> Für alle SF<sub>3</sub>-Einheiten resultiert die Reaktion mit H<sub>2</sub>O in der Bildung einer RS(=O)F-Gruppe sowie zwei Äquivalenten HF.<sup>[3a,10,12,39b]</sup> Der Platin-Komplex *trans*-[Pt(F)(SOF)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Cy, *i*Pr) ist bislang das einzig bekannte Beispiel von SOF-Liganden an Übergangsmetallen.<sup>[13d,58]</sup> Die Umsetzung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) mit H<sub>2</sub>O in Gegenwart von CsF oder Et<sub>3</sub>N resultiert ebenfalls in der Hydrolyse des SF<sub>3</sub>-Liganden und führt zur Bildung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**, *Schema 35*). Innerhalb von 48 h zerfällt der SOF-Komplex **33** in ein Produktgemisch, wobei darunter *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**), SPet<sub>3</sub> und F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> anhand der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Daten identifiziert werden konnten.<sup>[130,178]</sup> Versuche, die Verbindung **33** auf unabhängigem Wege über die Addition von SOF<sub>2</sub> an **4** darzustellen, waren nicht erfolgreich.



Schema 35. Hydrolyse von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) unter Bildung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**).

Die Umsetzung des Rhodiumkomplexes *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit H<sub>2</sub>O bei 243 K führt ebenfalls zur Hydrolyse des SF<sub>3</sub>-Liganden. Dabei ist jedoch unklar ob dies in der Bildung von [*trans*-{Rh(F)(SOF)(CO)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} {F(HF)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>}] (**34**, x = 0, 1; y ≥ 1, z ≥ 0) oder *trans*-[Rh{F(HF)<sub>z</sub>(OH)(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**35**, z ≥ 0) resultiert (*Schema 36*). In Anwesenheit von Et<sub>3</sub>N oder CsF war es nicht möglich *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**) zu erhalten. Der gebildete Komplex ist bis etwa 273 K stabil und zerfällt bei höheren Temperaturen, unter anderem unter Bildung von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**). Durch die Umsetzung des Trifluorosulfanylkomplexes **15** mit TBAF·3H<sub>2</sub>O bei 243 K kann der Difluorido-

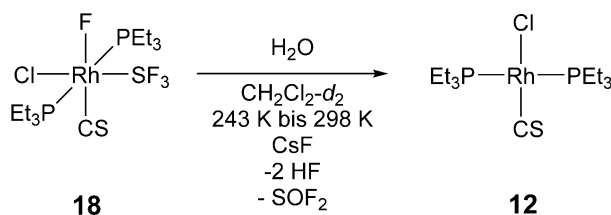
SOF-Komplex **36** generiert werden, wobei bereits ein unselektiver Zerfall des Produkts einsetzt, bevor Komplex *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) vollständig verbraucht ist. Der Bifluoridokomplex *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) kann auf unabhängigem Wege durch die Umsetzung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit PVP·(HF)<sub>x</sub> dargestellt und mit einer Ausbeute von 78% isoliert werden. In der Umsetzung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit SOF<sub>2</sub> wurde keine Reaktion beobachtet.



Schema 36. Hydrolyse von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit H<sub>2</sub>O bzw. TBAF·3H<sub>2</sub>O, sowie die Darstellung von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**).

Die Hydrolyse des Thiocarbonylkomplexes *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) resultiert nicht in der Bildung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SOF)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], sondern von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**), SOF<sub>2</sub> und HF (Schema 37). Mit zunehmender Reaktionszeit werden zudem zwei weitere unbekannte metallorganische Spezies detektiert (26% und 19% in Bezug auf Komplex **12** auf Basis des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums). Die Identifizierung des

Rhodium(I)-Komplexes **12** erfolgt anhand der NMR- und IR-spektroskopischen Daten, sowie eines LIFDI-TOF-Massenspektrums (vgl. *Abschnitt 3.3.2*).



Schema 37. Hydrolyse von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**).

### 5.2.1 Charakterisierung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**)

Die Charakterisierung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**) erfolgte auf Basis der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Daten zwischen 243 K und 298 K. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des SOF-Komplexes **33** zeigt zwei breite Resonanzen bei  $\delta = 2.05\text{--}1.73$  und  $0.96$  ppm in einem Integralverhältnis von 2:3 für die Protonen der Ethylreste der Phosphanliganden.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup>

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Komplexes **33** bei 298 K zeigt ein Signal höherer Ordnung, welches sich in einen A- und B-Teil gliedert (*Abbildung 50*, oben).<sup>[13d,17a-d,58]</sup> Die Werte der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten wurden durch die Simulation der Signale der inäquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden als ABXYZ-Spinsystem (A = B = <sup>31</sup>P, X = Y = Z = <sup>19</sup>F) bestimmt (*Abbildung 50*, unten). Für beide Phosphoratome wird eine <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub>-Kopplung von 342 Hz erhalten, welche sich nur geringfügig von der <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub>-Kopplung in *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 346 Hz) und anderen Rhodium(III)- bzw. Iridium(III)-Komplexen unterscheidet und die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden anzeigt.<sup>[17c,96b,133]</sup> Auch die Aufspaltung der Signale beider Phosphoratome durch die Kopplung zu den *cis*-ständigen Fluoridoliganden nimmt mit 34 Hz, 32 Hz, 29 Hz und 28 Hz typische Beträge an.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Die Kopplungen zu dem schwefelgebundenen Fluoratom des SOF-Liganden sind mit 11 Hz und 5 Hz gut mit den Beträgen von <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub>-Kopplungen bekannter Komplexe vergleichbar.<sup>[13d,17c,134-135,139]</sup>

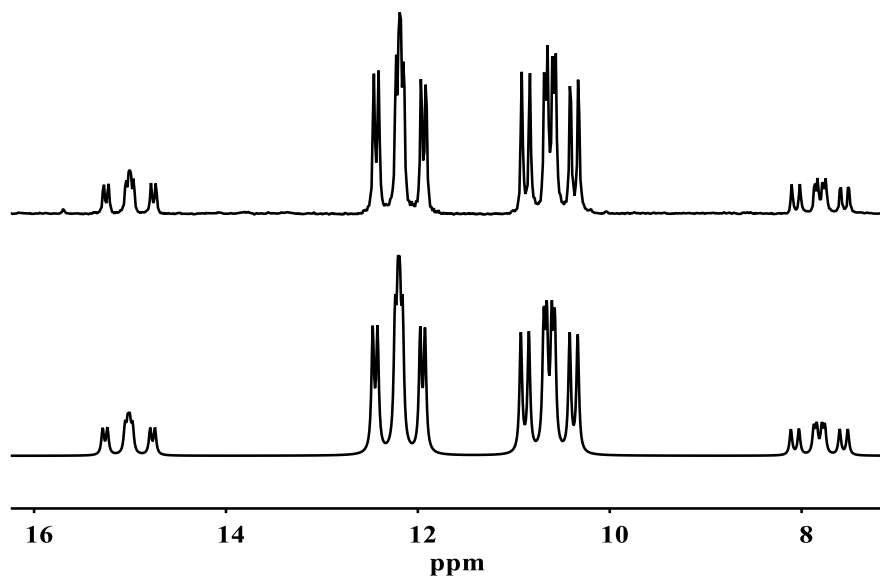


Abbildung 50. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz) von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**) bei 298 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: 1.10 Hz. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten: P<sub>a</sub>:  $\delta = 13.094$  ppm,  $^2J_{\text{Pa,Pb}} = 342.03$  Hz,  $^2J_{\text{Pa,F}} = 32.28$  Hz,  $^2J_{\text{Pa,F}} = 27.57$  Hz,  $^3J_{\text{Pa,F}} = 5.45$  Hz; P<sub>b</sub>:  $\delta = 9.735$  ppm,  $^2J_{\text{Pa,Pb}} = 342.03$  Hz,  $^2J_{\text{Pb,F}} = 33.60$  Hz,  $^2J_{\text{Pb,F}} = 28.58$  Hz,  $^3J_{\text{Pb,F}} = 10.84$  Hz.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**) bei 298 K werden drei Signale gleichen Integrals bei  $\delta = 0.7$ ,  $-318.3$  und  $-337.6$  ppm detektiert. Die beiden Resonanzsignale im Hochfeld können den metallgebundenen Fluoratomen zugeordnet werden.<sup>[63c,71a,71e,72,83,108b,137]</sup> Das breite Signal bei  $\delta = -337.6$  ppm lässt dabei lediglich die Aufspaltung durch das *cis*-ständige Fluoratom von 140 Hz erkennen.<sup>[17a,63c,72,108b,137]</sup> Für das Resonanzsignal bei  $\delta = -318.3$  ppm wird eine Aufspaltung als Dublett von Triplets beobachtet und zeigt ebenfalls die Kopplung zu dem Fluoratom in *cis*-Position ( $^2J_{\text{F,F}} = 140$  Hz). Des Weiteren ist die  $^2J_{\text{F,P}}$ -Kopplung zu den beiden Phosphorkernen in *cis*-Anordnung (32 Hz) ersichtlich.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Das schwefelgebundene Fluoratom erzeugt das breite Signal bei  $\delta = 0.7$  ppm und weist eine ähnliche Verschiebung wie das Fluoratom des SOF-Liganden von *trans*-[Pt(F)(SOF)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Cy, *i*Pr) auf.<sup>[13d,58]</sup>

### 5.2.2 Charakterisierung der Hydrolyseprodukte von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (15)

Die Charakterisierung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**) erfolgte auf Basis der <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Reaktionsmischung aus der Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit TBAF·3H<sub>2</sub>O. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Mischung bei 243 K zeigt ein Signal höherer Ordnung für die beiden Phosphoratome des SOF-Komplexes **36** (Abbildung 51, oben). Durch die Simulation als ABMXYZ-Spinsystem (A = B = <sup>31</sup>P, M = <sup>103</sup>Rh, X = Y = Z = <sup>19</sup>F) wurden sowohl die Werte der chemischen Verschiebung der beiden inäquivalenten Phosphorkerne, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten bestimmt (Abbildung 51, unten).

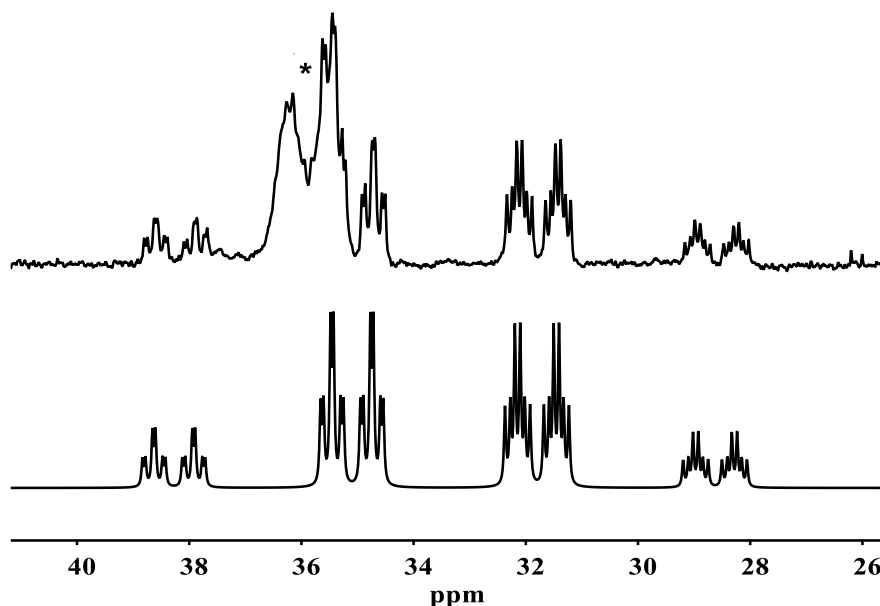


Abbildung 51. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**) bei 243 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: 2.00 Hz. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten: P<sub>a</sub>: δ = 36.271 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P<sub>a</sub></sub> = 86.38 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,P<sub>b</sub></sub> = 385.71 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 21.64 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 21.64 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,F</sub> = 5.98 Hz; P<sub>b</sub>: δ = 30.630 ppm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P<sub>b</sub></sub> = 83.97 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>a</sub>,P<sub>b</sub></sub> = 385.71 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 21.39 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 21.39 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P<sub>b</sub>,F</sub> = 11.82 Hz. \* = *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**)

Für beide Phosphorzentren wird eine <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub>-Kopplung mit einem Betrag von 386 Hz gefunden, welcher charakteristisch für die Kopplung von Phosphanliganden in *trans*-Anordnung ist.<sup>[17c,96b,133]</sup> Daneben befinden sich die Beträge der <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub>-Aufspaltungen (86 Hz und 84 Hz) im typischen Bereich für Rhodium(III)-

Phosphankomplexe.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Die Kopplung zu den zwei, jeweils *cis*-ständigen Fluoridoliganden sind mit 22 Hz und 21 Hz für beide Phosphorkerne gut vergleichbar mit Literaturwerten.<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Auch die <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub>-Aufspaltung durch die Kopplung zu dem schwefelgebundenen Fluoratom liegt mit 6 Hz bzw. 12 Hz im Erwartungsbereich.<sup>[13d,17c,134-135,139]</sup>

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei 243 K zeigt für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**) drei Resonanzsignale gleicher Intensität bei δ = 5.4, -328.4 und -331.3 ppm. Die beiden Signale bei δ = -328.4 und -331.3 ppm sind den metallgebundenen Fluoratomen zuzuordnen und korrelieren im <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-NMR-Spektrum. Durch die charakteristischen Kopplungen zu dem Rhodiumzentrum (<sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 67 Hz),<sup>[17a,17b]</sup> dem Fluoridoliganden in *cis*-Anordnung (<sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 112 Hz)<sup>[17a,63c,72,108b,137]</sup>, den beiden Phosphorkernen in *cis*-Position (<sup>2</sup>J<sub>F,Pa</sub> = <sup>2</sup>J<sub>F,Pb</sub> = 22 Hz)<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> und dem schwefelgebundenen Fluoratom spaltet das Signal bei δ = -331.3 ppm zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts von Dubletts auf. Das Fluoratom bei δ = -328.4 zeigt das gleiche Aufspaltungsmuster, wobei die Kopplung zum Rhodiumkern mit 112 Hz deutlich stärker ist (<sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 112 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,Pa</sub> = <sup>2</sup>J<sub>F,Pb</sub> = 21 Hz). Die Dublett-Aufspaltung durch das schwefelgebundene Fluoratom kann für beide Fluoridoliganden nicht aufgelöst werden. Das Signal des schwefelgebundenen Fluoratom bei δ = 5.4 ppm spaltet zu Dublett von Dubletts von Dubletts von Dubletts auf und zeigt eine ähnliche chemische Verschiebung wie der SOF-Ligand der Platinkomplexe *trans*-[Pt(F)(SOF)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Cy, *i*Pr).<sup>[13d,58]</sup> Aufgespalten wird das Resonanzsignal durch die Kopplung zu zwei Fluoridoliganden, sowie den Phosphorkernen der Phosphanliganden (<sup>3</sup>J<sub>F,Pb</sub> = <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,Pa</sub> = <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 6 Hz). Die Beträge der <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub>- und <sup>3</sup>J<sub>F,P</sub>-Kopplungen sind gut vergleichbar mit denen bekannter Verbindungen.<sup>[13d,17c,71a,71e,134-135,139,143]</sup>

Die Charakterisierung des Produkts der Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit H<sub>2</sub>O erfolgte anhand der <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Daten zwischen 243 K und 273 K. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei 243 K zeigt das erwartete AB-Muster für die beiden inäquivalenten Phosphorzentren der Phosphanliganden (*Abbildung* 52, oben). Sowohl die Werte der chemischen Verschiebung als auch die

Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch eine Simulation des Signals als ABMYZ-Spinsystem ( $A = B = {}^{31}\text{P}$ ,  $M = {}^{103}\text{Rh}$ ,  $Y = Z = {}^{19}\text{F}$ ) bestimmt (Abbildung 52, unten). Die Kopplung zwischen den Phosphorkernen beträgt 342 Hz und liegt in einem charakteristischen Bereich für *trans*-ständige Phosphanliganden an Rhodium- und Iridiumkomplexen.<sup>[17c,96b,133]</sup> Eine weitere Aufspaltung resultiert jeweils aus der Kopplung zu dem Rhodiumkern und ist mit 83 Hz bzw. 81 Hz vergleichbar mit bekannten Rhodium(III)-Carbonyl-Komplexen.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Die Signale der beiden Phosphorzentren werden zusätzlich durch die Kopplung zu dem Fluoridoliganden in *cis*-Position aufgespalten ( ${}^2J_{\text{P},\text{F}} = 20 \text{ Hz}$  und  $20 \text{ Hz}$ ).<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> Daneben sind die Kopplungen der Phosphorkerne zu dem schwefelgebundenen Fluoratom mit 15 Hz und 9 Hz mit den Beträgen von *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**36**), Ir (**33**)] vergleichbar.

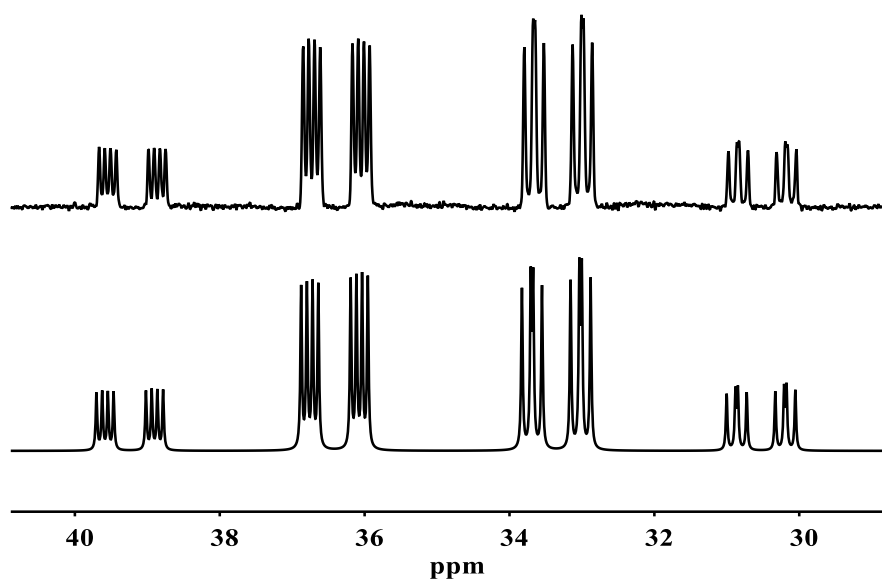


Abbildung 52. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten)  ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz) des Produkts der Hydrolyse von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) bei 243 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: 1.10 Hz. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten: P<sub>a</sub>:  $\delta = 37.464 \text{ ppm}$ ,  ${}^1J_{\text{Rh},\text{P}_a} = 83.20 \text{ Hz}$ ,  ${}^2J_{\text{P}_a,\text{P}_b} = 341.92 \text{ Hz}$ ,  ${}^2J_{\text{P}_a,\text{F}} = 19.37 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J_{\text{P}_a,\text{F}} = 8.95 \text{ Hz}$ ; P<sub>b</sub>:  $\delta = 32.298 \text{ ppm}$ ,  ${}^1J_{\text{Rh},\text{P}_b} = 80.71 \text{ Hz}$ ,  ${}^2J_{\text{P}_b,\text{P}_a} = 341.92 \text{ Hz}$ ,  ${}^2J_{\text{P}_b,\text{F}} = 19.43 \text{ Hz}$ ,  ${}^3J_{\text{P}_b,\text{F}} = 14.51 \text{ Hz}$ .

Im  ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum werden für das Produkt der Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit H<sub>2</sub>O bei 243 K drei Signale bei  $\delta = 22.8$ ,  $-178.7$  und  $-324.8 \text{ ppm}$  detektiert. Mit fortschreitender Reaktionszeit



gewinnt das Signal bei  $\delta = -178.7$  ppm an Intensität. Das Resonanzsignal bei  $\delta = -324.8$  ppm wird durch das metallgebundene Fluoratom hervorgerufen und liegt bei typischen Verschiebungswert für Fluoridoliganden an Rhodium(III)-Carbonyl-Komplexen.<sup>[17a,17b,136b]</sup> Auch gegenüber der chemischen Verschiebung der Fluoridoliganden von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**) zeigt sich nur eine geringe Differenz. Das Signal des Fluoridoliganden des Reaktionsprodukts spaltet zu einem Dublett von Triplets von Dubletts auf. Das Aufspaltungsmuster resultiert aus der Kopplung des Fluoridoliganden zum Rhodiumkern ( $^1J_{\text{Rh,F}} = 100$  Hz),<sup>[17a,17b]</sup> zu den beiden Phosphorzentren in *cis*-Position ( $^2J_{\text{F,P}} = 19$  Hz)<sup>[17c,63c-e,67o,71a,71e,83]</sup> und zu dem schwefelgebundenen Fluoratom ( $^3J_{\text{F,F}} = 9$  Hz),<sup>[13d,17c,71a,71e,143]</sup> wobei die Beträge der Kopplungskonstanten jeweils mit Daten von strukturell verwandten Rhodium- und Iridiumkomplexen übereinstimmt. Das Signal bei  $\delta = -178.7$  ppm liegt in einem für HF bzw. einem für poly-HF-Addukte typischen Verschiebungsbereich, wobei anhand der chemischen Verschiebung keine Aussage über die genaue Zusammensetzung getroffen werden kann.<sup>[179]</sup> Dem Fluoratom des SOF-Liganden kann das Dublett von Dubletts von Dubletts bei  $\delta = 22.8$  ppm mit den zuvor erwähnten Beträgen der  $^3J_{\text{F,Pa}}$  (15 Hz),  $^3J_{\text{F,Pa}}$  (9 Hz) und  $^3J_{\text{F,F}}$ -Kopplungen (9 Hz) zugeordnet werden. Im Verhältnis zu dem Signal des SOF-Liganden von *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**36**), Ir(**33**)] und *trans*-[Pt(F)(SOF)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Cy, *i*Pr) bedeutet dies eine Hochfeldverschiebung von 15-20 ppm.<sup>[13d]</sup> Diese Verschiebung könnte durch den veränderten Liganden in *trans*-Anordnung zur SOF-Einheit begründet sein und könnte sowohl durch eine freie Koordinationsstelle, als auch die Substitution des Metallzentrums durch einen Hydroxoliganden hervorgerufen werden. Unter diesen Gesichtspunkten sind die NMR-spektroskopischen Daten mit [*trans*-{Rh(F)(SOF)(CO)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} {F(HF)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>}] (**34**, x = 0, 1; y ≥ 1, z ≥ 0) bzw. *trans*-[Rh{F(HF)<sub>z</sub>(OH)(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**35**, z ≥ 0) vereinbar.

Die Charakterisierung von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) erfolgte anhand der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Daten zwischen 203 K und 298 K. Zusätzlich werden die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie durch schwingungsspektroskopische Daten bestätigt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Bifluoridokomplexes **37** bei 203 K zeigt drei Resonanzsignale bei  $\delta = 12.16$ , 1.57 und 1.04 ppm in einem Integralverhältnis von 1:12:18. Für die Ethylreste der beiden

*trans*-ständigen Phosphanliganden werden die Multipletts bei  $\delta = 1.57$  und  $1.04$  ppm detektiert, welche sich unter  $^{31}\text{P}$ -Entkopplung zu einem Quartett bzw. Triplett ( $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz) vereinfachen.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup> Im Tieffeld des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums wird das Signal für das Proton der [FHF]-Einheit bei  $\delta = 12.16$  ppm als asymmetrisches Dublett von Dubletts detektiert. Die Aufspaltung resultiert aus der Kopplung des Protons mit dem distalen ( $^1J_{\text{F,H}} = 413$  Hz) und dem proximalen Fluoratom ( $^1J_{\text{F,H}} = 42$  Hz). Die Beträge der Kopplungskonstanten stimmen mit den Beträgen bekannter Bifluoridokomplexe überein.<sup>[17g,67d,67f,67h,108b,180]</sup> Bei 298 K liegt das Signal bei  $\delta = 12.16$  aufgrund des dynamischen Verhaltens der [FHF]-Einheit stark verbreitert vor und lässt kein Aufspaltungsmuster erkennen.<sup>[180a]</sup>

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) wird bei 203 K ein Dublett von Dubletts bei einer Verschiebung von  $\delta = 25.5$  ppm detektiert, wobei sich der Wert der chemischen Verschiebung nicht von dem für *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] unterscheidet. Das Signal der äquivalenten Phosphoratome der Phosphanliganden wird durch das Rhodiumzentrum in der Oxidationsstufe +I ( $^1J_{\text{Rh,P}} = 121$  Hz) und dem Fluoratom in *cis*-Position ( $^2J_{\text{P,F}} = 18$  Hz) aufgespalten. Die Beträge der Kopplungskonstanten sind vergleichbar mit denen der Fluorido-Komplexe aus *Abschnitt 3* sowie literaturbekannter Rhodium- und Iridium-Fluorido-Carbonyl-Komplexe.<sup>[17c,63c-e,67o,69,71a,71e,83]</sup> Im Vergleich zu *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] unterscheiden sich die Beträge der Aufspaltungen des Signals in der  $^{31}\text{P}$ -Domäne des Bifluoridokomplexes **37** nur geringfügig ( $\Delta^1J_{\text{Rh,P}} = 3$  Hz,  $\Delta^2J_{\text{P,F}} = 4$  Hz). Bei 298 K lässt das Signal der Phosphoratome des Komplexes **37** aufgrund des dynamischen Verhaltens der [FHF]-Einheit lediglich die  $^1J_{\text{Rh,P}}$ -Aufspaltung erkennen.<sup>[180a]</sup>

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt bei 203 K zwei Signale gleichen Integrals für die Bifluorid-Einheit des Komplexes **37** bei  $\delta = -180.5$  und  $-278.3$  ppm. Dem metallgebundenen Fluoratom kann das Signal bei  $\delta = -278.3$  ppm (*Abbildung 53*, oben) zugeordnet werden und ist somit im Vergleich zu dem Fluoridoliganden in *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] etwas stärker abgeschirmt ( $\Delta\delta = 3.3$  ppm). In der Literatur sind sowohl stärkere Abschirmung<sup>[67h]</sup>, als auch stärkere Entschirmung<sup>[67d,67f,108b]</sup> des Fluoridoliganden durch Koordination eines HF-

Moleküls beschrieben. Das Resonanzsignal wird in ein Dublett von Dubletts von Dubletts von Tripletts aufgespalten und zeigt charakteristische Beträge für die Kopplung zu dem Rhodiumzentrum ( $^1J_{\text{Rh,F}} = 47 \text{ Hz}$ ) und den beiden Phosphoratomen in *cis*-Position ( $^2J_{\text{F,P}} = 18 \text{ Hz}$ ).<sup>[17c,63c-e,67o,69,71a,71e,83]</sup> Beide entsprechen den Beträgen von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bei 203 K. Daneben werden weitere Kopplungen zu dem distalen Fluoratom und dem Proton der [FHF]-Einheit von 97 Hz bzw. 42 Hz beobachtet, welche mit den Beträgen der Kopplungskonstanten bekannter Komplexe übereinstimmen.<sup>[17g,67d,67f,67h,180a,181]</sup> Unter <sup>1</sup>H-Entkopplung vereinfacht sich das Signal des Fluoridoliganden zu einem Dublett von Dubletts von Tripletts mit den Beträgen der zuvor beschriebenen  $^1J_{\text{Rh,F}}$ -,  $^2J_{\text{F,P}}$ - und  $^2J_{\text{F,F}}$ -Kopplungen (Abbildung 53, unten). Das Signal bei  $\delta = -180.5 \text{ ppm}$  entspricht dem distalen Fluoratom der [FHF]-Einheit und wird als Dublett von Dubletts detektiert. Neben der zuvor beschriebenen  $^2J_{\text{F,F}}$ -Kopplung zeigt sich eine  $^1J_{\text{F,H}}$ -Kopplung von 413 Hz, welche mit den Beträgen bekannter Bifluorido-Komplexe vergleichbar ist.<sup>[17g,67d,67f,67h,108b]</sup> Bei <sup>1</sup>H-Entkopplung vereinfacht sich das Resonanzsignal bei  $\delta = -180.5 \text{ ppm}$  zu einem Dublett und zeigt lediglich die  $^2J_{\text{F,F}}$ -Aufspaltung von 97 Hz. Bei 298 K verlieren beide Signale des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) jegliche Kopplung.

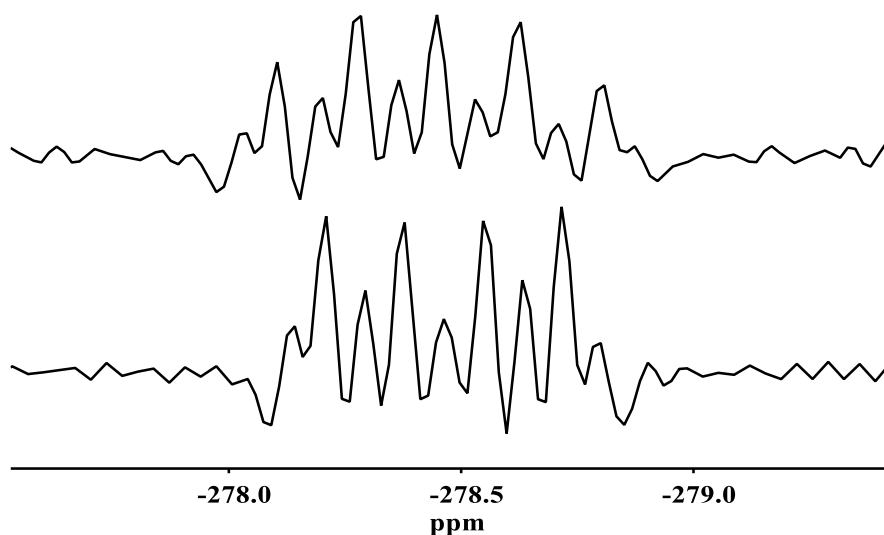


Abbildung 53. Ausschnitt des <sup>19</sup>F- (oben) und des <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums (282.4 MHz) von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) bei 203 K. Für die Spektren wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -90.00 Hz, gb: 30.00 Hz.

Das IR-Spektrum des Bifluoridokomplexes *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) zeigt eine intensive Bande ( $\tilde{\nu} = 1949 \text{ cm}^{-1}$ ) in einem für die CO-Streckschwingung von Rhodium(I)-Fluorido-Komplexen typischen Bereich (Abbildung 54).<sup>[63a,63d,63e,67o,74]</sup> Im Vergleich zu *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ist die  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bande von Komplex **37** zu höheren Wellenzahlen verschoben ( $\Delta\tilde{\nu} = 17 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[69]</sup> Die Koordination des HF-Moleküls schwächt somit die  $\pi$ -Rückbindung zwischen Rhodiumatom und dem Carbonylliganden.<sup>[98,100]</sup> Aus Berechnungen zu *trans*-[Rh(X)(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und *trans*-[Ir(X)(CO)(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = F, Cl, Br, I) wurden vor allem elektrostatische Einflüsse und die Härte des Fluoridoliganden als Argument für die stärkere  $\pi$ -Rückbindung bei steigender Elektronegativität des Halogens ausgemacht.<sup>[16e,93,117]</sup> In Bezug auf den Bifluoridokomplex **37** ist deshalb denkbar, dass die Koordination des HF-Moleküls zu einem weniger harten Fluoridoliganden und somit zu einer CO-Streckschwingung bei höherer Energie führt.<sup>[65,182]</sup> Gleichzeitig liegt die RhF-Streckschwingung für **37** bei geringeren Wellenzahlen ( $\tilde{\nu} = 451 \text{ cm}^{-1}$ ) als für *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $\tilde{\nu} = 488 \text{ cm}^{-1}$ ) und wird somit ebenfalls durch die Koordination des HF-Moleküls beeinflusst. Daneben zeigt das IR-Spektrum von **37** zwei breite Absorptionsbanden für die asymmetrische Valenz- und Deformationsschwingungen der [FHF]-Einheit bei  $\tilde{\nu} = 2731 \text{ cm}^{-1}$  und  $1820 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[67h,108b,180,183]</sup> Aus Lage der Schwingungsbanden ist erkennbar, dass der Bifluoridoligand gewinkelt vorliegt, da lineare [FHF<sup>-</sup>]-Anionen typischerweise energieärmere Banden aufweisen.<sup>[183b,184]</sup> Zusätzlich zeigt das IR-Spektrum von **37** zwei weitere Banden bei  $\tilde{\nu} = 931 \text{ cm}^{-1}$  und  $590 \text{ cm}^{-1}$ , welche in den IR-Spektren von *trans*-[Rh(X)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = F, Cl) nicht enthalten sind. Aufgrund der Breite der Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 931 \text{ cm}^{-1}$  handelt es sich möglicherweise um eine weitere Schwingung der [FHF]-Einheit. Die Bande bei  $\tilde{\nu} = 590 \text{ cm}^{-1}$  könnte die Rh–C≡O-Deformationsschwingung darstellen, da diese, wie auch in Abschnitt 3 gezeigt, vom anionischen Liganden in *trans*-Anordnung beeinflusst wird.<sup>[74,115b,117]</sup> Zusätzlich weisen strukturell verwandte Systeme ähnliche Energien für diese Schwingungen auf.<sup>[74,115b,117]</sup>

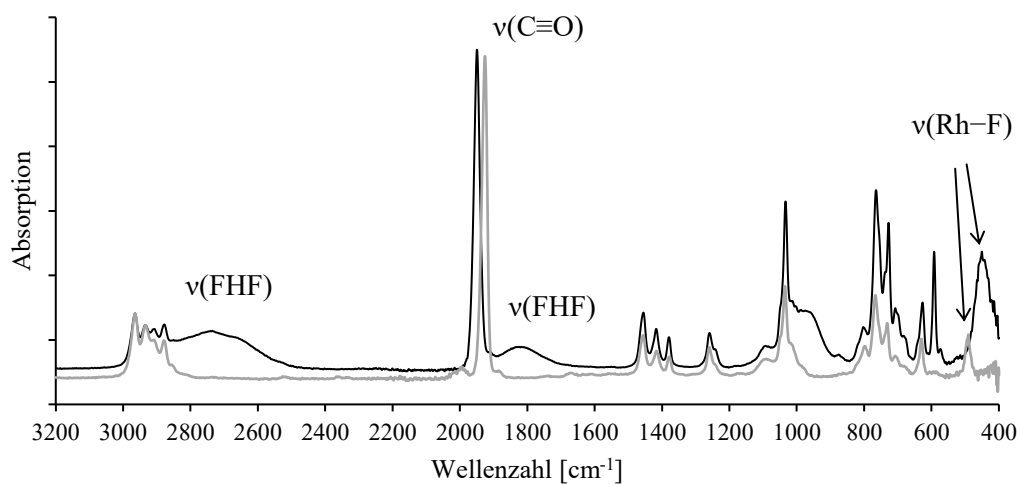


Abbildung 54. Ausschnitt aus den IR-Spektren von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**, schwarz) und *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (grau).



Fluoro-2,2-Dinitroethanol mit SF<sub>4</sub> erhalten, da (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>O–SF<sub>3</sub> zusammen mit dem Deoxyfluorierungsprodukt (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H<sub>2</sub> erhalten wurde und selbst in *a*HF nicht in selbiges überführt werden konnte.<sup>[42c]</sup> Analog zu den Untersuchungen zu ArylOSF<sub>3</sub> und [H(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OSF<sub>3</sub>] (*n* = 2, 4, 6) sind für EtOSF<sub>3</sub> (**38**) ebenfalls ein Austausch der Substituenten unter Freisetzung von SF<sub>4</sub> und Bildung von (EtO)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub>, (EtO)<sub>3</sub>SF und (EtO)<sub>4</sub>S denkbar (vgl. *Abschnitt 2.2, Schema 5*).<sup>[42b,43a]</sup> Auch der Einsatz eines Überschusses an Ethanol erhöht weder die Selektivität der Umsetzung, noch führt es zu einem vollständigen Verbrauch von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**). Versuche, das Schwefeltrifluorid **38** über die Umsetzung von EtOR (*R* = H, SiMe<sub>3</sub>) bei Temperaturen zwischen 203 K und 298 K zu erhalten waren nicht erfolgreich und resultierten lediglich in Spuren von HF bzw. Me<sub>3</sub>SiF und EtF (*Abbildung 74* und *Abbildung 75*). Die Umsetzung von NaOEt mit SF<sub>4</sub> zeigt zwischen 203 K und 233 K die Bildung geringer Mengen an Verbindung **38**, EtOSOF und EtF, jedoch stellt die Löslichkeit von NaOEt in Dichlormethan bzw. Toluol bei tiefen Temperaturen einen limitierenden Faktor dar.

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach 48 h bei 223 K zeigt eine Vielzahl an Signalen, wovon der Trifluorosulfanylkomplex **15** und *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) anhand der zuvor beschriebenen NMR-spektroskopischen Daten identifiziert werden können (*Abbildung 55*).

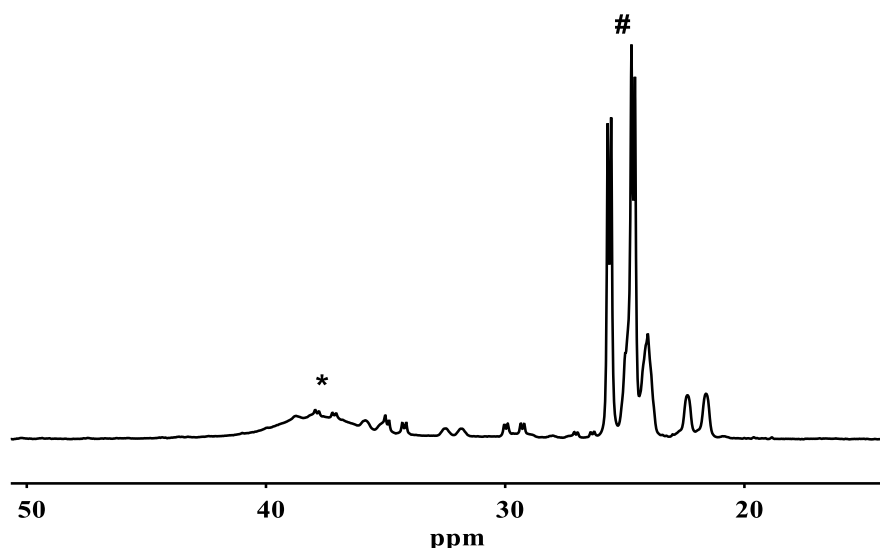


Abbildung 55. Ausschnitt des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums (282.4 MHz) der Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit 2.2 Äq. Ethanol bei 223 K nach 48 h. \* = *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**), # = *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**)

Der Großteil der Resonanzsignale trägt  $^1J_{\text{Rh,P}}$ -Kopplungen  $<100$  Hz und repräsentiert Rhodium-Komplexe in der Oxidationsstufe +III.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Des Weiteren werden für mindestens zwei Komplexe Signale höherer Ordnung mit  $^2J_{\text{P,P}}$ -Kopplungskonstanten im Bereich von 350 Hz detektiert, welche Phosphanliganden an einem Rhodium(III)-Zentrum in *trans*-Anordnung anzeigen.<sup>[17c,96b,133]</sup> Dementsprechend sollten diese Verbindungen strukturell ähnlich zu den in den *Abschnitten 4* und *5.2* vorgestellten Komplexen, wie beispielsweise *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] oder *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**36**), Ir (**33**)], sein. Eine Zuordnung der Signale in der  $^{31}\text{P}$ -Domäne zu den entsprechenden Resonanzsignalen in der  $^{19}\text{F}$ -Domäne war nicht möglich, da aufgrund der geringen Auflösung keine weiteren Beträge von Kopplungskonstanten bestimmt werden konnten. Anhand eines  $^{19}\text{F}$ , $^{19}\text{F}$ -COSY-NMR-Spektrums zeigt sich jedoch, dass mindestens drei der Produkte zwei metallgebundene Fluoridoliganden tragen.

Die Beschreibung von EtOSF<sub>3</sub> (**38**) erfolgte auf Basis der Signale im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (*Abbildung 56*). Eine Diskussion der Protonensignale der Ethylsubstituenten von **38** ist nicht möglich, da diese mit den Resonanzen der Triethylphosphanliganden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum überlagern.

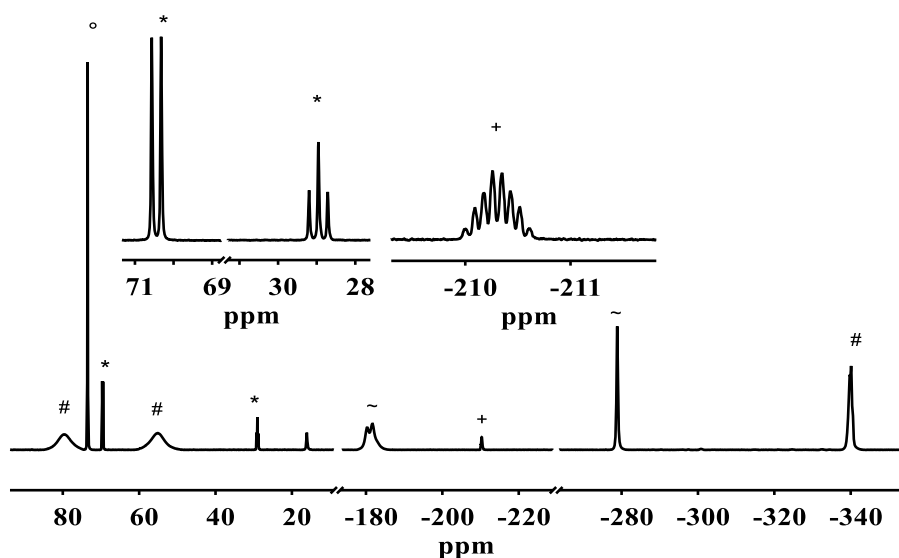


Abbildung 56. Ausschnitt des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums (282.4 MHz) der Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit äquimolaren Mengen Ethanol bei 203 K nach 4 h Reaktionszeit. \* = EtOSF<sub>3</sub> (**38**), # = *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**), + = EtF, ~ = *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**), ° = SOF<sub>2</sub>



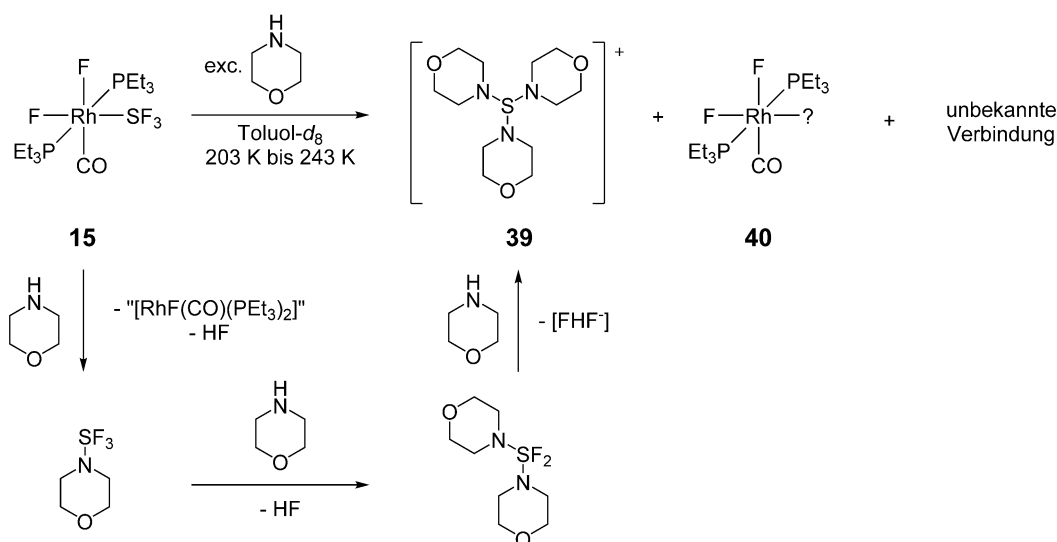
Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt bei 203 K zwei Resonanzsignale bei  $\delta = 70.4$  (F<sub>a/a'</sub>) und 28.9 ppm (F<sub>b</sub>) in einem Integralverhältnis von 2:1 für das EtOSF<sub>3</sub> (**38**). Beide Signale weisen für SF<sub>3</sub>-Einheiten charakteristische Verschiebungswerte auf,<sup>[44c,44d,44f,44k,46]</sup> welche vor allem mit den Daten bekannter ROSF<sub>3</sub>-Verbindungen gut übereinstimmen.<sup>[42-43,53a,187]</sup> Entsprechend der in *Abschnitt 2* vorgestellten Verbindungen befindet sich das Schwefelatom von **38** in einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordination, wobei F<sub>b</sub> die äquatoriale Position mit dem organischen Rest und dem stereoaktiven Elektronenpaar einnimmt. Die beiden Fluoratome F<sub>a</sub> und F<sub>a'</sub> besetzen dabei die apikalen Koordinationsstellen. Das Signal von F<sub>b</sub> zeigt eine Tripletttaufspaltung von 68 Hz. Diese Kopplung ist ebenfalls in dem Signal für F<sub>a/a'</sub> bei  $\delta = 28.9$  ppm zu finden, welches zu einem Dublett aufspaltet. Der Betrag der Aufspaltung liegt in einem typischen Bereich für die Kopplung zwischen apikalen und äquatorialen Fluoratomen an Schwefel(IV)-Atomen.<sup>[42-43,44m,46,47c,47f,53a,187]</sup>

### 5.3.2 Reaktivität von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) gegenüber Morpholin

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Ethanol läuft die Reaktion von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit einem Überschuss an Morpholin (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH) deutlich selektiver ab und beinhaltet ebenfalls eine Übertragung der SF<sub>3</sub>-Einheit. Die Reaktion des Trifluorosulfanylkompleses **15** mit 3.5 Äq. Morpholin bei 203 K und sukzessivem Aufwärmen auf 243 K resultiert in der Bildung von [(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>S][A] (**39**), HF und einem unbekannten Rhodium(III)-Difluorido-Bisphosphan-Komplex **40**, sowie einem weiteren unbekannten Produkt (*Schema 39*). Initial wird dabei Morpholinoschwefeltrifluorid (MOST) gebildet und reagiert weiter zu (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub> bzw. dem Sulfoniumsalz **39**. Im Laufe der Reaktion fällt das Trisulfoniumsalz **39** als farbloser Niederschlag aus und kann durch Filtration von dem unbekannten Rhodium(III)-Komplex getrennt werden (Ausbeute: 65%, basierend auf dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als interner Standard). Das Anion des Salzes **39** konnte nicht näher bestimmt werden, jedoch ist aufgrund eines intensiven Signals im Bereich von HF bzw. (HF)<sub>x</sub> das Vorliegen eines [F(HF)<sub>x</sub>]<sup>-</sup>-Anions plausibel. Der Einsatz von CsF oder Et<sub>3</sub>N als Additiv zeigt

## 5. Reaktivitätsstudien an SF<sub>3</sub>-Komplexen

keinen Effekt auf die NMR-Spektren der Reaktion. Der Einsatz von substöchiometrischen Mengen an Morpholin gegenüber *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) zeigt die Bildung von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**), *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und MOST, sowie (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub> gefolgt von [(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>S][A] (**39**) und bestätigt somit die Übertragung der SF<sub>3</sub>-Einheit. Die Identifizierung des Bifluoridkomplexes **37**, *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und MOST erfolgte anhand der NMR-spektroskopischen Daten.<sup>[49a]</sup> Wird anstelle von Morpholin das silylgeschützte Derivat *N*-Trimethylsilylmorpholin eingesetzt, so zeigt sich keine Reaktion zwischen 203 K und 273 K. Die Toleranz von Schwefel(IV)-Fluoriden gegenüber Silylschutzgruppen bei tiefen Temperaturen wurde bereits für SF<sub>4</sub>, aber auch für Organoschwefeltrifluoride gezeigt.<sup>[42b,51e,52f]</sup>



Schema 39. Reaktion von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit einem Überschuss an Morpholin.

Der unbekannte Rhodium(III)-Komplex **40** zerfällt in eine Mischung unbekannter Komplexe bei Temperaturen über 273 K oder bei Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei tiefen Temperaturen. Versuche, den Komplex auf unabhängigem Wege durch die Umsetzung von *mer,trans*-[Rh(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oder *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**24**) mit Morpholin darzustellen, waren nicht erfolgreich. Auch gelang die Darstellung von *trans*-[Rh(NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] anhand der Reaktion von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NR (R = Me<sub>3</sub>Si, H) bzw.

*trans*-[Rh(Cl)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit LiNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O nicht. In einer Lösung equimolarer Mengen von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und MOST konnte ebenfalls keine Reaktion zwischen 203 K und 313 K beobachtet werden. Die Darstellung von [(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub>] wurde bereits von *Markovskii* und Mitarbeitern beschrieben und gelingt über die Umsetzung von MOST mit [OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NR] (R = Me<sub>3</sub>Si, H).<sup>[52b]</sup> Versuche, geeignete Einkristalle von (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub> für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, lieferten [(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>S][SO<sub>3</sub>F] (**41**) als Zerfallsprodukt. Die NMR-spektroskopischen Daten des Kations des Fluorosulfonats **41** stimmen mit den Daten von [(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>S][A] (**39**) überein. In der Literatur ist die Bildung von Sulfonium-Kationen aus Schwefel(IV)-Fluoriden mit organischen Resten bereits beschrieben und kann entweder durch Substitution einer S-F-Bindung oder durch Substituentenaustausch unter Bildung von SF<sub>4</sub> erfolgen (vgl. *Abschnitt 2.2*, *Schema 5* und *Schema 7*).<sup>[44j,52d,52e,53f,53i]</sup>

Die Beschreibung des Rhodium(III)-Difluorido-Bisphosphan-Komplexes (**40**) erfolgt auf Basis der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopischen Daten. Aus der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung können die Signale von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) als interner Standard genutzt, und ein Verhältnis von 2:1:1 für die Phosphor- und Fluorkerne des Komplexes **40** ermittelt werden. Aus LIFDI-TOF-MS-Messungen konnten keine Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Verbindung geschlossen werden, da unterschiedliche Peaks im Bereich von *m/z* = 829.9–891.9 aus verschiedenen Reaktionslösungen erhalten wurden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei 243 K zeigt neben den Resonanzsignalen für verschiedene Morpholin-Derivate<sup>[188]</sup> zwischen  $\delta$  = 3.64 ppm – 2.66 ppm auch Signale für die Ethylreste der Phosphanliganden des unbekannten Rhodium(III)-Difluorido-Bisphosphan-Komplexes **40** bei  $\delta$  = 1.85 ppm und 1.00 ppm.<sup>[96d,101,107d,115a,131]</sup> Das Signal der Protonen der CH<sub>3</sub>-Einheiten spaltet in ein quintettartiges Muster auf, welches aus der virtuellen Kopplung der beiden Phosphoratome der Phosphanliganden in *trans*-Anordnung resultiert.<sup>[131a,132]</sup>

Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei 243 K zeigt ein Signal für den Komplex **40** bei  $\delta$  = 23.8 ppm (*Abbildung 57*). Anhand der chemischen Verschiebung ist das Vorliegen einer bimetallischen Struktur, ähnlich zu

*cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**26**), AsF<sub>6</sub> (**27**)] oder [Rh<sub>2</sub>X<sub>6</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (X = Cl, Br), eher auszuschließen.<sup>[133,171]</sup> Das Resonanzsignal der beiden äquivalenten Phosphoratome spaltet zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts von Triplets auf und zeigt mit 91 Hz eine <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub>-Kopplung im charakteristischen Bereich für Komplexe des Rhodiums in der Oxidationsstufe +III.<sup>[17a,96b,96c,126b,131a,135]</sup> Zwei der Dublett-Aufspaltungen resultieren aus der Kopplung der Phosphorkerne zu den beiden metallgebundenen Fluoratomen in *cis*-Position, welche mit 25 Hz und 15 Hz typische Werte für eine solche Anordnung der Liganden aufweisen.<sup>[17c,63c-e,67o,69,71a,71e,83]</sup> Daneben zeigt sich eine weitere Triplett-Aufspaltung von 17 Hz. Die Zuordnung eines Kopplungspartners ist auf Basis der NMR-spektroskopischen Daten nicht möglich, jedoch ist der Betrag vergleichbar mit den Beträgen von <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub>-Kopplungen literaturbekannter Verbindungen.<sup>[13d,17c,134-135,139]</sup>

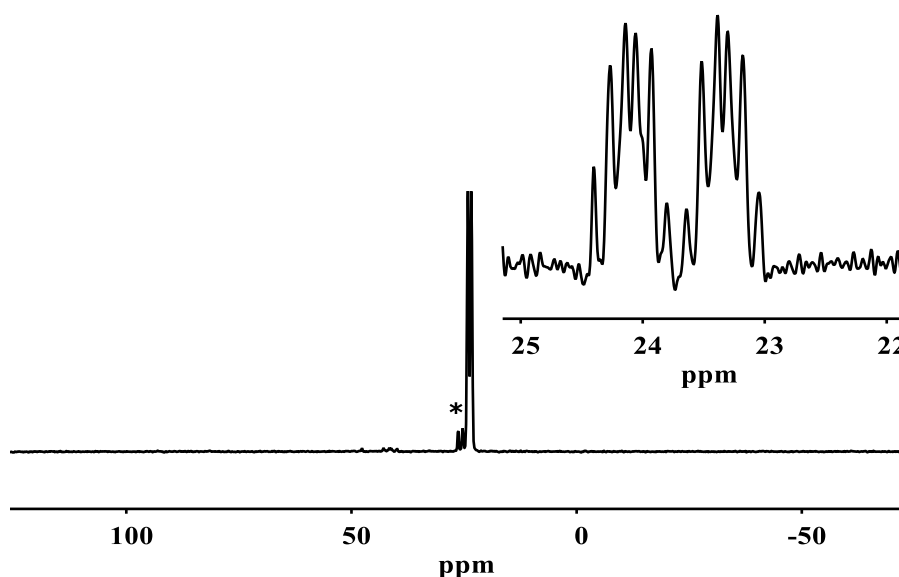


Abbildung 57. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (121.5 MHz) bei 243 K der Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit einem Überschuss an Morpholin nach 5 h Reaktionszeit. Funktionsparameter des vergrößerten Ausschnitts: lb: -13.80 Hz, gb: 7.20 Hz. \* = *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**)

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bei 243 K zeigt drei Resonanzsignale bei δ = -44.5, -301.8 und -352.2 ppm (Abbildung 58). Die beiden Signale bei δ = -301.8 (F<sub>a</sub>) und -352.2 ppm (F<sub>b</sub>) korrelieren im <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-NMR-Spektrum miteinander und stehen in einem Integralverhältnis von 1:1. Die Werte der chemischen Verschiebung stehen im Einklang mit bekannten Rhodium-

und Iridium(III)-Difluorido-Bisphosphankomplexen.<sup>[17a,17b,67k,108b,136b,147]</sup> Im Vergleich mit Signalen der Fluoridoliganden in *cis,cis*-[M(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [M = Rh, A = BF<sub>4</sub> (**26**), AsF<sub>6</sub> (**27**); M = Ir, A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)] ist zudem davon auszugehen, dass es sich bei Fluoridoliganden der unbekannten Verbindung **40** um terminale Fluoratome handelt. Beide Resonanzsignale zeigen komplexe Aufspaltungsmuster, welche ohne genaue Kenntnisse über die Zusammensetzung der Verbindung nicht interpretiert werden können. Das Signal von F<sub>b</sub> bei δ = -352.2 ppm besitzt eine triplettartige Gestalt, da die Kopplungen zu dem Rhodiumzentrum und dem *cis*-ständigen Fluoratom nicht aufgelöst werden können ( $N = |^1J_{\text{Rh,F}} + ^2J_{\text{F,F}}| = 194$  Hz). Eine ähnliche Signalform wird für die Resonanz von F<sub>a</sub> bei δ = -301.8 ppm mit  $N = |^1J_{\text{Rh,F}} + ^2J_{\text{F,F}}| = 149$  Hz beobachtet. Trotz der deutlich geringeren Kopplung zwischen Rhodium- und Fluorkern F<sub>a</sub> stehen die Beträge der Kopplungen beider Signale und deren Summe im Einklang mit Werten bekannter Rhodium(III)-Fluorido-Komplexe.<sup>[17a,17b,63c,72,108b,137]</sup> In *Abschnitt 4* konnte bereits die Abhängigkeit der Kopplung zwischen Rhodium- und Fluorkern von dem Liganden in *trans*-Position gezeigt werden. Da die Beträge der Kopplungen des Fluoratoms F<sub>b</sub> den Beträgen eines der Fluoridoliganden von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) ähneln, könnte dies ein Hinweis auf die *trans*-ständige Anordnung von F<sub>b</sub> zum Carbonylliganden sein.

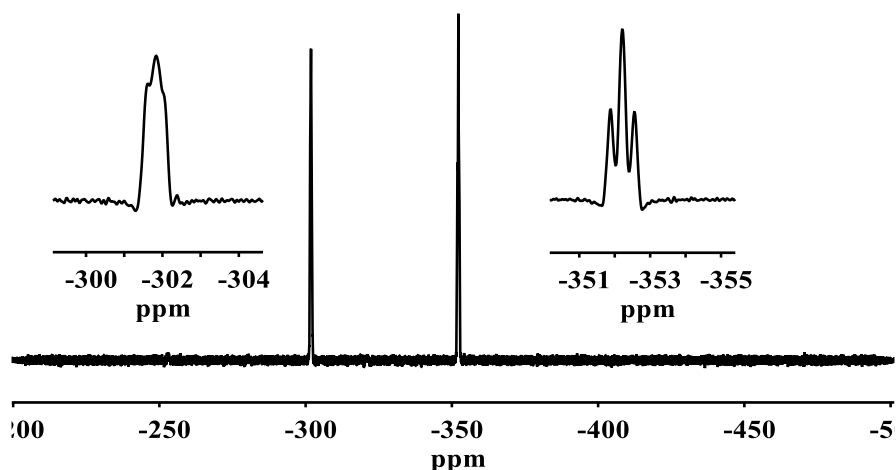


Abbildung 58. Ausschnitt des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums (282.4 MHz) bei 243 K der Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit einem Überschuss an Morpholin nach 5 h Reaktionszeit. Funktionsparameter der vergrößerten Ausschnitte: lb: -50.00 Hz, gb: 32.00 Hz.

Das Resonanzsignal bei  $\delta = -44.5$  ppm wird bei 243 K als breites Signal ohne sichtbare Kopplung detektiert. Im <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-NMR-Spektrum ist kein Korrelationssignal mit den metallgebundenen Fluoratomen sichtbar. Zusätzlich variiert das Integral des Signals bei  $\delta = -44.5$  ppm verschiedener Reaktionsansätze im Verhältnis zu den Fluoridoliganden zwischen 0.8:1:1 und 2:1:1 und ist daher vermutlich nicht dem Rhodiumkomplex **40** zuzuordnen. Bei 203 K liegt dieses Signal stark verbreitert vor und ist kaum von der Grundlinie zu unterscheiden. Auf Basis der chemischen Verschiebung ist keine nähere Zuordnung des Signals möglich.

Die Darstellung von (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub> erfolgte nach der Vorschrift von *Markovskii et al.* wobei deren Charakterisierung um die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Daten erweitert wurde.<sup>[52b]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub> zwei Resonanzsignale bei  $\delta = 3.35$  und  $2.95$  ppm gleichen Integrals. Beide Resonanzsignale liegen in einem typischen Bereich für die Protonen der OCH<sub>2</sub>- bzw. NCH<sub>2</sub>-Einheiten des Morpholinrings.<sup>[188]</sup> Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Spektrum werden zwei Resonanzsignale für die Kohlenstoffatome der OCH<sub>2</sub>- ( $\delta = 66.83$  ppm) und der NCH<sub>2</sub>-Einheit ( $\delta = 47.00$  ppm) detektiert.<sup>[188a,188c]</sup> Die beiden schwefelgebundenen Fluoratome erzeugen bei 203 K ein Singulett bei  $\delta = 6.3$  ppm im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (*Abbildung 59*), welches sich bei Raumtemperatur zu  $\delta = 7.8$  ppm verschiebt. Der Wert der chemischen Verschiebung ist gut mit dem anderer Dialkylaminoschwefeldifluoriden vergleichbar.<sup>[44f,52e]</sup> Eine Darstellung des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums der Reaktionslösung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit Morpholin, welches die Signale für Morpholinoschwefeltrifluorid und (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub> enthält, ist in *Abbildung 73 (Abschnitt 8.3)* zu finden.

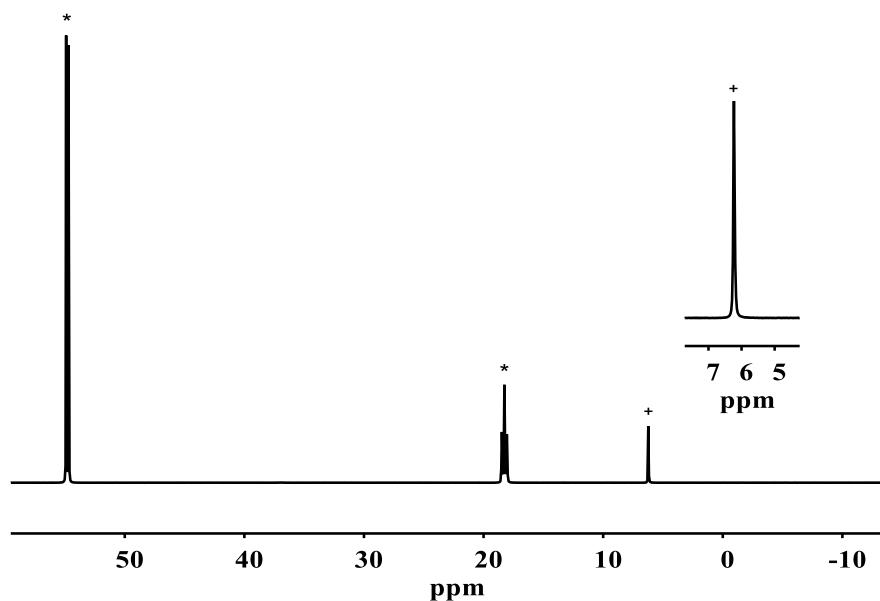


Abbildung 59. <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282.4 MHz) der Umsetzung von Morpholinoschwefeltrifluorid (MOST) mit einem Äquivalent Morpholin bei 203 K nach 10 min Reaktionszeit. \* = MOST, + = (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub>

Die Charakterisierung von [(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>S][SO<sub>3</sub>F] (**41**) erfolgte anhand der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren. Zusätzlich konnten geeignete Kristalle des Trisulfoniumsalzes **41** für die Röntgenkristallstrukturanalyse aus einer Lösung von (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub> in Dichlormethan bei 6°C erhalten werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt zwei Resonanzsignale im typischen Bereich für Protonen des Morpholinrings bei  $\delta = 3.75$  (OCH<sub>2</sub>) und 3.30 ppm (NCH<sub>2</sub>).<sup>[188]</sup> Auch im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden die erwarteten Signale für die Kohlenstoffatome der OCH<sub>2</sub>- ( $\delta = 66.8$  ppm) und der NCH<sub>2</sub>-Einheit ( $\delta = 44.5$  ppm) detektiert.<sup>[188a,188c]</sup> Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett im Bereich für schwefelgebundene Fluoratome bei  $\delta = 36.7$  ppm und ist dem Fluoratom des [SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup>]-Anions zuzuordnen.<sup>[189]</sup> Die Verbindung [(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>S][SO<sub>3</sub>F] (**41**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Die Struktur des Sulfonium-Salzes **41** im Festkörper ist in *Abbildung 60* dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in *Tabelle 22* aufgelistet.

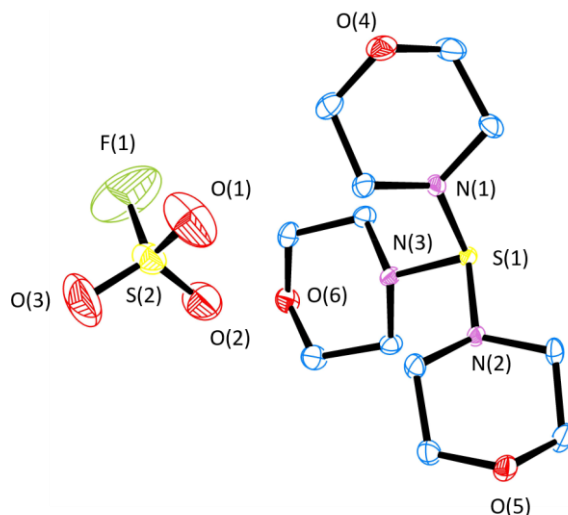


Abbildung 60. ORTEP Diagramm der Struktur im Festkörper von  $[(OC_4H_8N)_3S][SO_3F]$  (**41**). Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Das Sulfonium-Kation zeigt eine trigonal-pyramidale Geometrie in der die Stickstoffatome der Morpholinreste die Grundfläche bilden und das Schwefelatom die Spitze besetzt. Alle Atomabstände und -winkel sind vergleichbar mit den Literaturdaten für das  $[(Me_3N)_3S^+]$ -Kation.<sup>[29c,190]</sup> Auch die Winkel und Abstände der Atome des Fluorosulfonats entsprechen den Werten bekannter Strukturen.<sup>[189b,191]</sup>

Tabelle 22. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in der Struktur des Trimorpholinylsulfonium-Salzes  $[(OC_4H_8N)_3S][SO_3F]$  (**41**).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
S(1)–N(1)	1.617(2)	N(1)–S(1)–N(2)	115.14(13)
S(1)–N(2)	1.636(2)	N(1)–S(1)–N(3)	97.90(13)
S(1)–N(3)	1.684(2)	N(2)–S(1)–N(3)	98.09(12)
S(2)–F(1)	1.532(4)	O(3)–S(2)–O(1)	114.0(3)
S(2)–O(1)	1.428(4)	O(3)–S(2)–O(2)	114.6(2)
S(2)–O(2)	1.430(3)	O(1)–S(2)–O(2)	110.0(2)
S(2)–O(3)	1.404(3)	O(3)–S(2)–F(1)	109.8(3)
		O(1)–S(2)–F(1)	105.0(3)
		O(2)–S(2)–F(1)	102.3(2)



## 5.4 Resümee

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität von rhodium- und iridiumgebundenen SF<sub>3</sub>-Einheiten der von Organoschwefeltrifluoriden bzw. SF<sub>4</sub> ähnelt. Durch die Abstraktion eines schwefelgebundenen Fluoratoms des SF<sub>3</sub>-Liganden mit Lewis-Säuren sind die Difluorosulfoniumkomplexe *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [M = Rh, A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**); M = Ir, A = AsF<sub>6</sub> (**28**)] und *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)] zugänglich. Die SF<sub>2</sub>-Komplexe sind jedoch nicht stabil und zerfallen unter Bildung von *cis,cis*-[M(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [M = Rh, A = BF<sub>4</sub> (**26**), AsF<sub>6</sub> (**27**); M = Ir, A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)]. Während sich der Iridium-Difluorido-Iridiumkomplex **28** nur langsam in die bimetallische Verbindung umwandelt, ist die Umwandlung der Rhodiumkomplexe **24** und **25**, sowie der Iridium-Methylkomplexe **30** und **31** deutlich schneller. Des Weiteren scheint die Stabilität der Difluorosulfoniumkomplexe in Abhängigkeit zum Gegenion zu stehen, da die Umwandlung der jeweiligen [AsF<sub>6</sub>]-Komplexe in deutlich kürzerer Zeit abläuft. Die fluoridoverbrückten Komplexe **26**, **27**, **28** und **32** stellen ein bislang selten beobachtetes Strukturmotiv dar und zeigen ungewöhnliche NMR-spektroskopische Charakteristika.

Auch die Umsetzung der Trifluorosulfanylkomplexe mit H<sub>2</sub>O bzw. H<sub>2</sub>O-Quellen folgt dem klassischen Muster der Hydrolyse von SF<sub>3</sub>-Einheiten und liefert die SOF-Komplexe *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**36**), Ir (**33**)], sowie [*trans*-{Rh(F)(SOF)(CO)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} {F(HF)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>}] (**34**, x = 0, 1; y ≥ 1, z ≥ 0) oder *trans*-[Rh{F(HF)<sub>z</sub>(OH)(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**35**, z ≥ 0). Im Gegensatz dazu konnten in der Hydrolyse von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) keine Hinweise auf die Bildung eines SOF-Komplexes erhalten werden und stattdessen *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**), sowie SOF<sub>2</sub> und HF nachgewiesen werden.

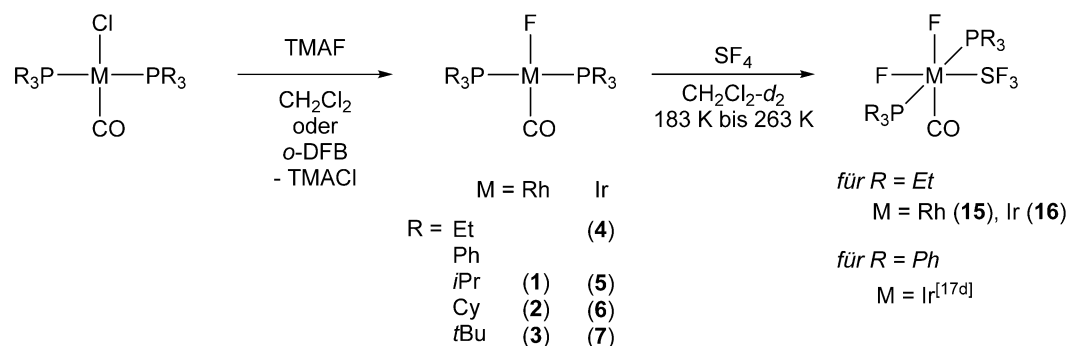
Die Reaktivität von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) gegenüber Ethanol und Morpholin lässt auf eine Übertragung der SF<sub>3</sub>-Einheit auf das Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom unter Bildung von MOST bzw. EtOSF<sub>3</sub> (**38**) und HF schließen. In beiden Fällen können die gebildeten metallorganischen Verbindungen jedoch nicht ausreichend beschrieben und so keine Reaktionsfolge für die Bildung der Produkte postuliert werden. Die unabhängige Darstellung von (OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub> und

[(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>S][SO<sub>3</sub>F] (**41**) zeigt, dass Morpholinoschwefeltrifluorid Folgereaktionen mit einem Überschuss an Morpholin eingehen kann. Eine ähnliche Reaktionsfolge ist dementsprechend auch für EtOSF<sub>3</sub> (**38**) unter Bildung von (EtO)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub> bzw. [(EtO)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>] denkbar. Zusätzlich kann eine intra- oder intermolekulare Deoxyfluorierung durch das Schwefeltrifluorid **38** und das Schwefeldifluorid (EtO)<sub>2</sub>SF<sub>2</sub> ablaufen, wobei für eine intermolekulare Reaktion ein weiteres Äquivalent an Ethanol benötigt wird. Da substöchiometrische Mengen an Ethanol bzw. Morpholin jeweils auf die Bildung von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) hinweisen, ist denkbar, dass die bislang unbekannten Komplexe aus Folgereaktionen zwischen Rhodium(I)-Komplex **37** und den gebildeten Schwefelfluoriden entstehen.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Derivatisierung von Schwefelfluoriden in der Koordinationssphäre von Rhodium- und Iridiumkomplexen. Dabei lag der Fokus vor allem auf der Darstellung von  $\lambda^4$ -Trifluorosulfanylkomplexen durch die Addition von  $\text{SF}_4$  an Verbindungen des Vaska-Typs. Sowohl in der Charakterisierung der  $\text{SF}_3$ -Komplexe, als auch in nachfolgenden Reaktionsstudien konnten Parallelen zu den Eigenschaften von  $\text{SF}_4$  und dessen Derivaten gezogen werden.

In Bezug auf rhodiumbasierte Systeme ist es durch Umsetzungen mit *trans*- $[\text{Rh}(\text{F})(\text{CO})(\text{PET}_3)_2]$  erstmalig gelungen, eine selektive Addition von  $\text{SF}_4$  unter Bildung von *cis,trans*- $[\text{Rh}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PET}_3)_2]$  (**15**) zu etablieren und das Produkt eindeutig anhand der spektroskopischen Daten zu identifizieren (Schema 40). Die Darstellung des Iridium-Komplexes *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PET}_3)_2]$  (**16**) erfolgte ebenfalls über die Umsetzung von *trans*- $[\text{Ir}(\text{F})(\text{CO})(\text{PET}_3)_2]$  (**4**) mit  $\text{SF}_4$  (Schema 40).

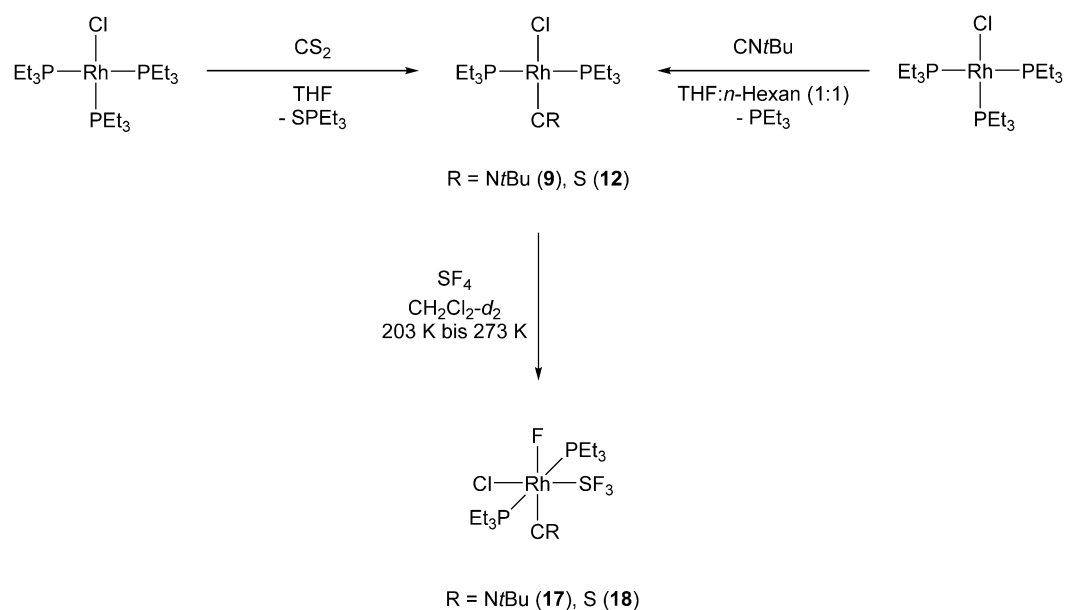


Schema 40. Synthese der Komplexe *trans*- $[\text{M}(\text{F})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  [ $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $i\text{Pr}$  (**1**),  $\text{Cy}$  (**2**),  $t\text{Bu}$  (**3**);  $\text{M} = \text{Ir}$ ,  $\text{R} = \text{Et}$  (**4**),  $i\text{Pr}$  (**5**),  $\text{Cy}$  (**6**),  $t\text{Bu}$  (**7**)] und Darstellung von *cis,trans*- $[\text{M}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PET}_3)_2]$  [ $\text{M} = \text{Rh}$  (**15**),  $\text{Ir}$  (**16**)].

Da der sterische Anspruch der Phosphanliganden zu groß ist, wird für die Fluoridokomplexe *trans*- $[\text{M}(\text{F})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  [ $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $i\text{Pr}$  (**1**),  $\text{Cy}$  (**2**),  $t\text{Bu}$  (**3**);  $\text{M} = \text{Ir}$ ,  $\text{R} = i\text{Pr}$  (**5**),  $\text{Cy}$  (**6**),  $t\text{Bu}$  (**7**)] keine Addition von  $\text{SF}_4$  beobachtet. Die Darstellung der Rhodium- und Iridium-Vorläuferkomplexe kann jeweils durch einen Halogenaustausch, ausgehend von *trans*- $[\text{M}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ;  $\text{R}$

= Et, Ph, *i*Pr, Cy, *t*Bu), mit Tetramethylammoniumfluorid (TMAF) realisiert werden (*Schema 40*).

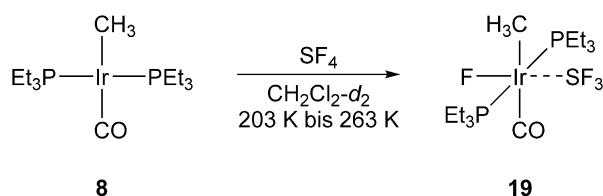
Neben Vaska-ähnlichen Komplexen mit einer Carbonylsubstitution wurden auch *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**) und *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber SF<sub>4</sub> untersucht. Ausgehend von [Rh(Cl)(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] konnte eine Synthese für beide Verbindungen durch die Umsetzung mit CN*t*Bu bzw. CS<sub>2</sub> entwickelt werden (*Schema 41*). Die Umsetzung der Chloridokomplexe mit SF<sub>4</sub> resultiert auch hier in der selektiven Bildung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *Nt*Bu (**17**), S (**18**)] (*Schema 41*). Erste Untersuchungen zu *trans*-[Rh(F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**) und *trans*-[Rh(F)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) zeigen ebenfalls die Bildung der entsprechenden SF<sub>3</sub>-Komplexe *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *Nt*Bu (**22**), S (**20**)], jedoch sind hier weitere Untersuchungen notwendig, um die Bildung von Nebenprodukten zur ergründen und zusätzliche Daten für die Charakterisierung der Strukturen zu erhalten.



Schema 41. Darstellung der Rhodiumkomplexe *trans*-[Rh(Cl)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *Nt*Bu (**9**), S (**12**)] ausgehend von [Rh(Cl)(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und deren Umsetzung mit SF<sub>4</sub> zu *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CR)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *Nt*Bu (**17**), S (**18**)].

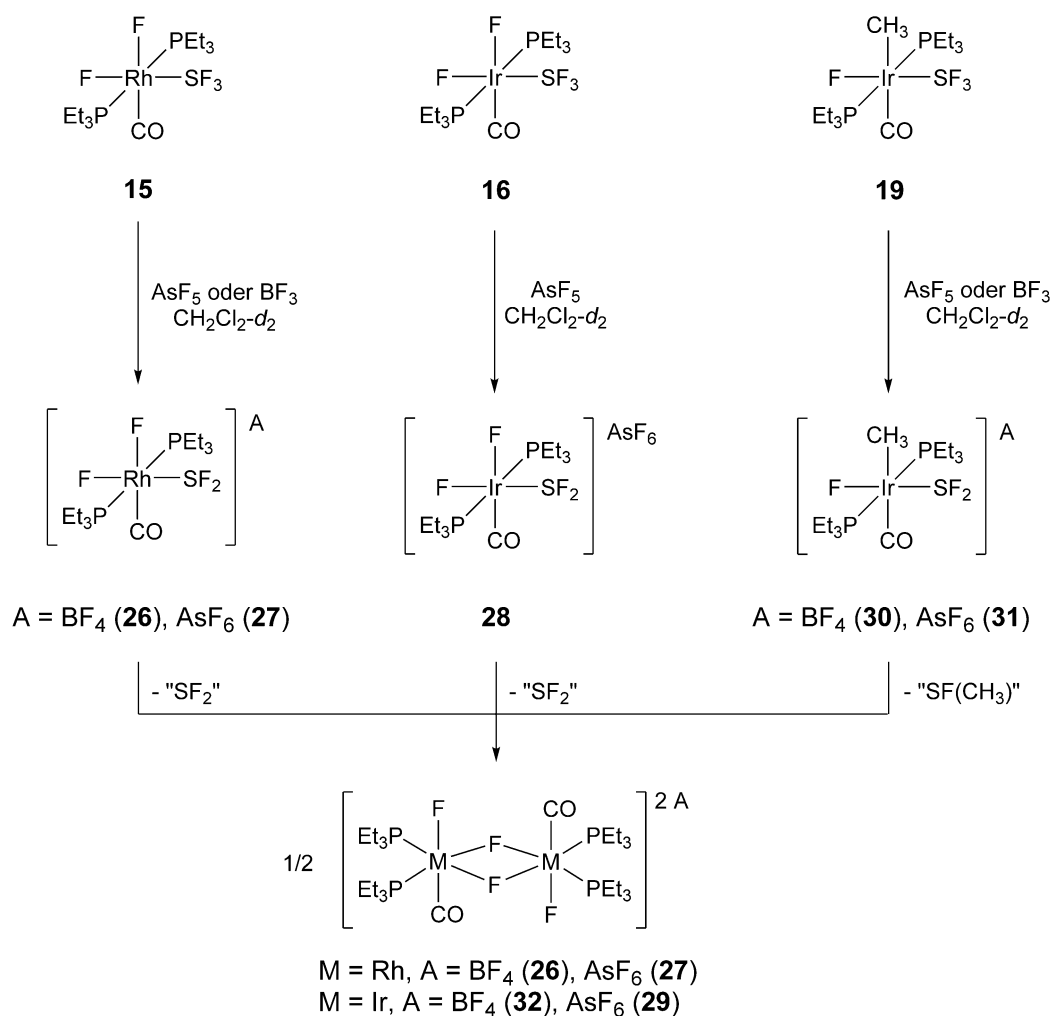
Der Methylkomplex *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) wird gleichermaßen über die Addition von SF<sub>4</sub> an *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) erhalten und zeigt ein für Trifluorosulfanylkomplexe ungewöhnliches Verhalten

auf der NMR-Zeitskala (*Schema 42*). Weder die Rotation der SF<sub>3</sub>-Einheit um die Ir-S-Bindung, noch die vollständige Äquivalenz der schwefelgebundenen Fluoratome lässt sich für **19** erkennen, weshalb auch eine ionische Struktur denkbar ist. Dennoch entsteht *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)] aus der Reaktion von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) mit den Lewis-Säuren BF<sub>3</sub> bzw. AsF<sub>5</sub> (*Schema 43*).



Schema 42. Darstellung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) durch die Addition von SF<sub>4</sub> an *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**).

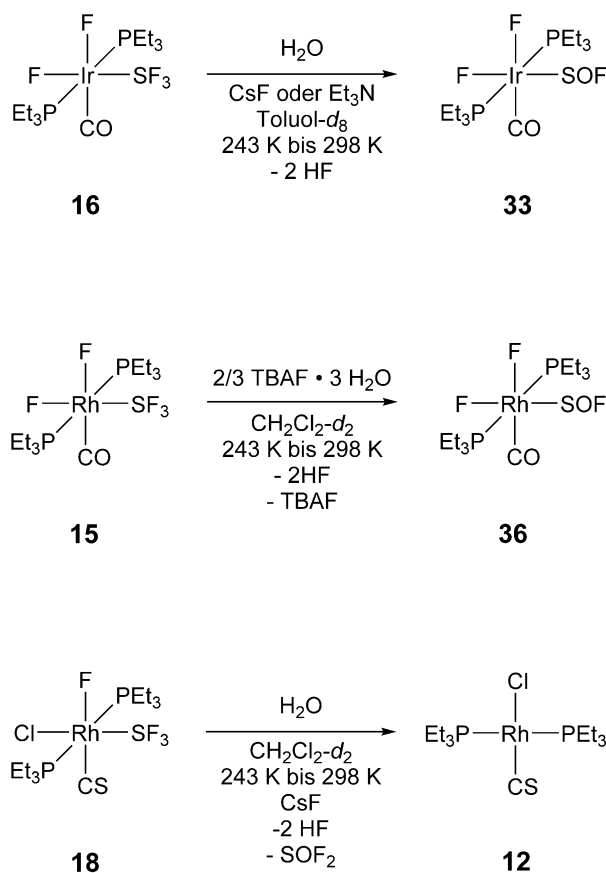
Durch die Umsetzung von *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] mit Lewis-Säuren wird ebenfalls eines der schwefelgebundenen Fluoratome abstrahiert und diese in die entsprechenden Difluorosulfoniumkomplexe überführt (*Schema 43*). In keinem der Beispiele wurde die Abstraktion eines metallgebundenen Fluorids beobachtet. Im Falle des Iridiumkomplexes *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) führt die Abstraktion eines Fluoratoms der SF<sub>3</sub>-Einheit zu einer erheblichen Stabilisierung des Systems und *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) zerfällt bei Raumtemperatur nur langsam unter Bildung von *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**). Der analoge Rhodiumkomplex *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**)] ist selbst bei Temperaturen um 243 K nur begrenzt stabil und liefert den bimetallischen Rhodiumkomplex *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**26**), AsF<sub>6</sub> (**27**)] als Zerfallsprodukt. Bemerkenswerterweise zeigt *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)] ebenfalls die Bildung von *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)], jedoch schon ab einer Temperatur von 243 K. Bimetallische Rhodium- und Iridium(III)-Difluoridokomplexe sind bislang nicht in der Literatur beschrieben. Es ist anzumerken, dass die Darstellung der Rhodiumkomplexe **26** und **27** nicht durch die Umsetzung von *mer,trans*-[Rh(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit BF<sub>3</sub> bzw. AsF<sub>5</sub> gelingt.



Schema 43. Reaktion von *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] und *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (**19**) mit Lewis-Säuren zu *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [M = Rh, A = BF<sub>4</sub> (**24**), AsF<sub>6</sub> (**25**); M = Ir, A = AsF<sub>6</sub> (**28**)] und *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)] gefolgt vom Zerfall zu *cis,cis*-[M(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [M = Rh, A = BF<sub>4</sub> (**26**), AsF<sub>6</sub> (**27**); M = Ir, A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)].

Analog zu SF<sub>4</sub> und Organoschwefeltrifluoriden sind auch Trifluorosufanylkomplexe anfällig für Hydrolyse. Die Umsetzung mit H<sub>2</sub>O resultiert sowohl für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**), als auch für *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) in der Bildung eines SOF-Liganden. Im Falle des Rhodiumkomplexes **15** werden [*trans*-{Rh(F)(SOF)(CO)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} {F(HF)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>}] (**34**, x = 0, 1; y ≥ 1, z ≥ 0) oder *trans*-[Rh{F(HF)<sub>z</sub>(OH)(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**35**, z ≥ 0) gebildet. Unter Einsatz von TBAF·3H<sub>2</sub>O als Wasser-Quelle wird hingegen *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**) erhalten (Schema 44). Die Hydrolyse des Iridiumkomplexes **16** liefert den SOF-Komplex

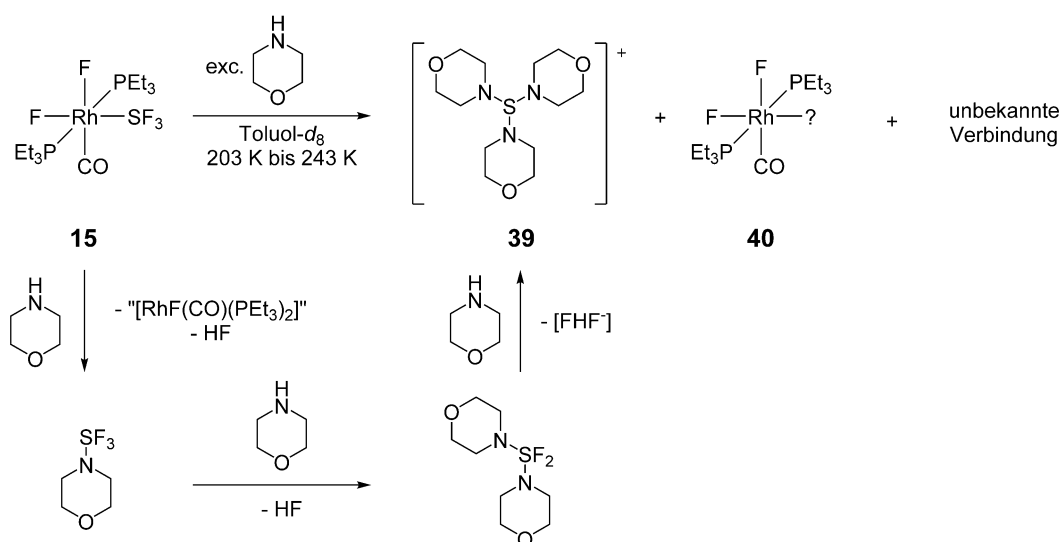
*cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**) als einziges Produkt (*Schema 44*). Sowohl die Iridium-, als auch die Rhodiumverbindungen zeigen in Lösung eine begrenzte Stabilität und zerfallen zu einem Produktgemisch, wobei *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) bzw. *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**), SOF<sub>2</sub>, SPet<sub>3</sub> und F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> identifiziert werden konnten. In der Hydrolyse von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) wird keine rhodiumgebundene SOF-Einheit, sondern *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) als Hauptprodukt zusammen mit SOF<sub>2</sub>, HF und generiert (*Schema 44*).



Schema 44. Hydrolyse der Trifluorosulfanylkomplexe und *cis,trans*-[M(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [M = Rh (**15**), Ir (**16**)] und *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**).

In der Reaktivität von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) gegenüber EtOH und Morpholin zeigt sich die Übertragung der SF<sub>3</sub>-Einheit auf das Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom und ist bislang beispiellos für Übergangsmetall- und Organoschwefeltrifluoride (*Schema 45*). Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Reaktionsfolge jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden, da die gebildeten

Rhodiumkomplexe nicht ausreichend charakterisiert werden konnten. Anhand der Darstellung von  $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{SF}_2$  und  $[(\text{OC}_4\text{H}_8\text{N})_3\text{S}][\text{SO}_3\text{F}]$  (**41**) konnten Folgereaktionen für das aus der Übertragung der  $\text{SF}_3$ -Einheit gebildete Morpholinoschwefeltrifluorid nachvollzogen werden. Für die Trifluorsulfanylierung von Ethanol sind ähnliche Reaktionspfade denkbar. Neben der Bildung von  $(\text{EtO})_2\text{SF}_2$  bzw.  $[(\text{EtO})_3\text{S}^+]$  aus der Reaktion von  $\text{EtOSF}_3$  (**38**) mit Ethanol ist auch eine Deoxyfluorierung des Alkohols durch  $\text{EtOSF}_3$  (**38**) bzw.  $(\text{EtO})_2\text{SF}_2$  möglich. Da substöchiometrische Mengen an Ethanol bzw. Morpholin jeweils auf die Bildung von *trans*- $[\text{Rh}(\text{FHF})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**37**) hinweisen, ist denkbar, dass die bislang unbekannten Komplexe aus Folgereaktionen zwischen dem Rhodium(I)-Komplex **37** und den gebildeten Schwefelfluoriden entstehen. Nichtsdestotrotz sind bislang keine Übertragungsreaktionen von metallgebundenen  $\text{SF}_x$ -Einheiten bekannt.



Schema 45. Reaktion von *cis,trans*- $[\text{Rh}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) mit einem Überschuss an Morpholin.



## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die im folgenden beschriebenen Synthesen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Glasapparaturen oder PFA-Rohren (Innendurchmesser 13.0 mm, Außendurchmesser 15.0 mm) durchgeführt. Sämtliche Chemikalien wurden dabei mittels Standard-Schlenk-Techniken oder in Gloveboxen in einer Argonatmosphäre gehandhabt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung nach Standardmethoden getrocknet, unter inerten Bedingungen destilliert und vor Gebrauch dreimal mittels „freeze-pump-thaw“ entgast. Die Lagerung erfolgte unter Schutzgas, sowie über Molekularsieb (3 Å). Arbeiten mit SF<sub>4</sub> und AsF<sub>5</sub> wurden an einer Vakuum-Apparatur aus Edelstahl (*Swagelok*) durchgeführt. Die Quantifizierung der Gase erfolgte bei bekanntem Volumen ( $V = 7.058$  mL) durch Messung des Drucks, wobei für alle Gase ideales Verhalten angenommen wurde. Als Reaktionsgefäße dienten PFA-Schläuche (Innendurchmesser 3.6 mm; Außendurchmesser 3.8 mm), welche vor der Nutzung unter vermindertem Druck getrocknet wurden. Falls nicht anders vermerkt, wurden die hier eingesetzten Lösemittel und Chemikalien unter Schutzgas über SOLVONA® (Toluol-*d*<sub>8</sub>, THF-*d*<sub>8</sub>) bzw. CaH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N) gelagert und direkt in das Reaktionsgefäß kondensiert. Für NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden die FEP-Schläuche im Vakuum bei 77 K abgeschmolzen.

***Achtung!*** Schwefeltetrafluorid, Arsenpentafluorid, sowie Bortrifluorid sind hochtoxische und -reaktive Verbindungen. Reaktionsbedingungen über -40°C (SF<sub>4</sub>), -53°C (AsF<sub>5</sub>) bzw. -100°C (BF<sub>3</sub>) führen in geschlossenen Gefäßen zu erhöhtem Druck. Der Kontakt mit diesen Chemikalien und deren Hydrolyseprodukten kann ernsthafte Verletzungen nach sich ziehen.

### 7.2 Instrumentelle Analytik

#### Elementaranalyse

Die Bestimmung von C-, H-, N- und S-Gehalten wurde durch den mikroanalytischen Service der *Humboldt-Universität zu Berlin* an einem *HEKAtech Euro EA 3000 elemental analyzer* durchgeführt. Alle Proben wurden in einer Glovebox kurz vor den jeweiligen Messungen präpariert.

#### Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-spektroskopischen Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei 298 K an einem *Bruker DPX 300*, *Bruker AV III 300* oder *Bruker Avance 400* Spektrometer durchgeführt. Alle Messungen bei tiefen Temperaturen erfolgten an einem *Bruker AV III 300* Spektrometer. Die chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren ist jeweils auf das Restprotonensignal des eingesetzten deuterierten Lösungsmittels kalibriert:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_1$ :  $\delta = 5.32$  ppm, Benzol- $d_5$ :  $\delta = 7.15$  ppm, Toluol- $d_7$ :  $\delta = 7.09$  ppm. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind auf die Resonanz des Lösungsmittels referenziert:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ :  $\delta = 54.0$  ppm; Toluol- $d_8$ :  $\delta = 137.8$  ppm. Die aufgenommenen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren wurden extern gegen 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\delta = 0$  ppm) bzw.  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta = 0$  ppm) referenziert. Die Kalibrierung der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ -HMQC-Spektren erfolgte gegen  $\text{Rh}(\text{acac})_3$  ( $\delta = 0$  ppm) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Grundsätzlich sind alle Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  in „parts per million“ (ppm) und alle Kopplungskonstanten  $J$  in Hertz (Hz) angegeben. Aufnahme, Prozessierung und Auswertung der Daten erfolgte mit der Software TopSpin (Version 2.1 bis 4.0.6) der Firma Bruker. Alle Abbildungen von 1D- und 2D-NMR-Spektren wurden mit der Software MestReNova (Version 9.0.3) erstellt.

Die Simulation von NMR-Spektren höherer Ordnung bzw. mit starken Effekten höherer Ordnung, sowie komplizierter erster Ordnung erfolgte mit dem Programm *gNMR* 5.06 von IvorySoft (2006; Peter H.M. Budzelaar). Als Ausgangspunkt fungierte jeweils ein manuell angelegter *Initial Guess* des Spektrums, welcher anschließend per *assignment iteration* verfeinert wurde. Für die grafische Darstellung wurden die erhaltenen chemischen Verschiebungen und

---

Kopplungskonstanten in die Spin Simulation der Software MestReNova (Version 9.0.3) übertragen.

Die Simulation der Austauschraten erfolgte mit dem Programm *SpinWorks* (Version 4.2.11) und dem darin implementierten MEXICO Algorithmus. Für die experimentellen Daten der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bei tiefster Temperatur wurde eine geringe Austauschrate angenommen. Alle weiteren Austauschraten wurden durch die Werte der chemischen Verschiebung und der Halbwertsbreite der Resonanzsignale bestimmt. Sowohl temperaturbedingte Änderungen in den Werten der chemischen Verschiebung, als auch Aspekte der Berry-Pseudo- bzw. Turnstile-Rotation wurden vernachlässigt und der Austausch der apikalen Fluoratome isoliert betrachtet. Für die grafischen Darstellung der Ergebnisse wurden die erhaltenen Spektren exportiert (.dx) und in die Software MestReNova (Version 9.0.3) eingelesen.

Die Beschreibung der Resonanzsignalmultiplizitäten erfolgt nach den folgenden Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, br = breit, vt = virtuelles Triplett, m = Multipllett. Falls nötig sind die den Resonanzsignalen zugehörigen Kerne in kursiver Schreibweise angezeigt.

Die Beschreibung der Spektren, welche starke Effekte höherer Ordnung aufweisen, erfolgt ohne Angabe von Multiplizitäten.

### **Massenspektrometrie**

Die Massenspektren wurden an einem *Micromass Q-TOF-2*-Massenspektrometer mit einer LIFDI 700-Ionenquelle (liquid injection field desorption ionisation; Linden CMS) aufgenommen. Die Injektion der Proben erfolgte in Toluol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder MeCN bzw. in deren deuterierten Derivaten.

### **IR-Spektroskopie**

Die Infrarotschwingungsspektren wurden unter Schutzgasatmosphäre mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer aufgenommen, welches mit einem pyroelektrischen

Detektor (DTGS-Detektor), sowie mit einer Golden-Gate-ATR-Einheit (Diamant; 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) und der Software OPUS (5.5) ausgestattet war. Des Weiteren wurden Schwingungsspektren mit einem Bruker Alpha II Spektrometer, bestückt mit einer Platinum-ATR-Einheit (Diamant; 4000-350  $\text{cm}^{-1}$ ) und der Software OPUS (8.1), in einer Glovebox aufgenommen. Alle Verbindungen wurden in konzentrierter Lösung (*n*-Hexan, Toluol, Toluol-*d*<sub>8</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, MeCN-*d*<sub>3</sub>) aufgetragen und das Lösungsmittel verdampft. Die Intensitäten der Absorptionsbanden sind wie folgt beschrieben: vs = very strong (sehr stark), s = *strong* (stark), m = *medium* (mittel), w = *weak* (schwach), sh = *shoulder* (Schulter), br = *broad* (breit).

### Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Arbeiten zur Strukturanalyse an Einkristallen wurden von Mitarbeiter\*innen des Kristallographielaboratoriums im *Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin* durchgeführt. Alle Daten wurden mit einem BRUKER D8 VENTURE Flächendetektor mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Alle Messungen wurden bei 100(2) K durchgeführt. Die Strukturen wurden anhand der intrinsischen Phasenmethode (SHELXT-2015)<sup>[192]</sup> gelöst und nach der *full-matrix least square* Methode basierend auf  $F^2$  mit allen gemessenen Werten (SHELXL-2015)<sup>[193]</sup> verfeinert. Zusätzlich wurden anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome eingesetzt. Die grafischen Darstellungen der Molekülstrukturen im Festkörper wurden mit der Software ORTEP (2020.1) erzeugt. Die Auswertung struktureller Parameter erfolgte mit der Software Mercury (2020.2.0). Der Geometrieindex  $\tau_4'$  wurde nach der Methode von *Okuniewski et al.* bestimmt.<sup>[194]</sup>

### DFT Rechnungen

Die in dieser Arbeit beschriebenen Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie wurden von Dr. M. Ahrens durchgeführt. Die Rechnungen wurden für die Verbindungen *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**), *trans*-[Ir(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**), *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**), *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**), *trans*-

---

[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**), *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**), *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**), *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**), *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, *cis,cis*-[Ir(μ-F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup>, sowie SF<sub>4</sub> mit dem Programmpaket Gaussian 16 (Rev. A.03)<sup>[195]</sup> und für die Verbindungen *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) und *trans,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit dem Programmpaket Gaussian09 (Rev. D01)<sup>[196]</sup> unter Verwendung des implementierten B3LYP Funktionals realisiert.

Für die Berechnung des SF<sub>4</sub> Moleküls wurden alle Atome mit dem cc-pVTZ Basissatz beschrieben. Die Iridium- und Rhodiumatome wurden durch den cc-pVTZ- {*trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**), *trans*-[Ir(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**), *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**), *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], *trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>} oder cc-pVDZ-Basissatz {*trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**), *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**), *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**), *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**), *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**), *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**), *cis,cis*-[Ir(μ-F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup>, *trans,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]} beschrieben, wobei jeweils die entsprechenden relativistischen Pseudopotentiale für die Beschreibung der innersten Elektronen implementiert wurde.<sup>[197]</sup> Falls das Metallzentrum mit Hilfe des cc-pVTZ-Basissatzes beschrieben wurde, wurde dieser auch für die Beschreibung der Phosphor-, Schwefel-, Fluor-, Wasserstoff- und Kohlenstoffatome angewandt. Für die Verbindungen *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**), *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**), *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**), *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**), *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) und *cis,cis*-[Ir(μ-F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup> wurden die Phosphor-, Schwefel-, Fluor-, Wasserstoff- und Kohlenstoffatome anhand des cc-pVDZ-Basissatzes beschrieben. Bei den beiden Rhodiumkomplexen *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) und *trans,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurde der cc-pVDZ-Basissatz für die Phosphor-, Schwefel-, Fluoratome, sowie für den Carbonylliganden verwendet. Für alle weiteren Kohlenstoff- und Wasserstoffatome wurde der 6-31g\* Basissatz angewandt. Eine Grimme D3 Dispersionskorrektur, inklusive Becke-Jones Dumping, wurde für alle Verbindungen durchgeführt.<sup>[198]</sup> Die optimierten Geometrien wurden durch die Abwesenheit von imaginären Frequenzen in der Frequenzanalyse als lokale Minima

identifiziert. Die Darstellung der optimierten Strukturen und deren Grenzorbitale erfolgte mit der Software ORTEP (2020.1) bzw. Avogadro (1.2.0).

### 7.3 Ausgangsstoffe und verwendete Reagenzien

Die Komplexe  $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2\}_2]$ ,<sup>[199]</sup>  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2]$ ,<sup>[200]</sup> *trans*- $[\text{Rh}(\text{F})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ <sup>[69]</sup>, *trans*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  (R = *i*Pr<sup>[75a]</sup>, Cy<sup>[101]</sup>, *t*Bu<sup>[92]</sup>), *trans*- $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  (R = Et, PPh, *i*Pr, Cy)<sup>[201]</sup> und  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_3]$ <sup>[202]</sup>, sowie  $\text{SO}_2$ <sup>[159]</sup> wurden nach Literaturvorschriften, oder in Anlehnung an diese, dargestellt. Tetramethylammoniumfluorid (TMAF), Morpholinoschwefeltrifluorid, CsF,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{SF}_4$  (94% bzw. 99%) und  $\text{AsF}_5$  wurden von der Firma abcr GmbH bezogen,  $\text{BF}_3$  von Fluka Chemie GmbH. Über Sigma Aldrich (Merck KGaA) wurden folgende Chemikalien erhalten:  $\text{CN}^t\text{Bu}$ ,  $\text{CS}_2$  (5 M in THF),  $\text{P}^i\text{Pr}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}^t\text{Bu}_3$ , MeLi (1.6 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) und Morpholin.

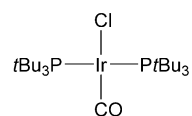
NaOEt wurde durch die Umsetzung von trockenem EtOH mit Na dargestellt und der entstandene Feststoff mehrmals mit trockenem EtOH gewaschen.

## 7.4 Versuchsdurchführungen

### 7.4.1 Darstellung von *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

In einem Schlenkrohr wird [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2$ ] (150 mg, 0.22 mmol) in 3 mL THF suspendiert. Anschließend wird unter Rühren eine Lösung aus PtBu<sub>3</sub> (226 mg, 1.17 mmol) in THF (5 mL) mit Hilfe einer Transferkanüle zugegeben. Die Mischung wird bei 77 K entgast, die Atmosphäre gegen CO ausgetauscht und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird das erhaltene Rohprodukt aus *n*-Hexan bei 193 K umkristallisiert. Man erhält *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] in Form eines gelben Feststoffs. Ausbeute: 250 mg (0.38 mmol, 85%)

Analytische Daten für *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]:



MS (LIFDI): ber. für C<sub>25</sub>H<sub>54</sub>ClOP<sub>2</sub>Ir<sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: *m/z* 660.3, gef.: 660.5; ber. für C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>ClOPIr<sup>+</sup> [M<sup>+</sup>-PtBu<sub>3</sub>]: *m/z* 458.1, gef.: 458.3.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 1.32 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 12.6 Hz).

<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 72.6 ppm (s).

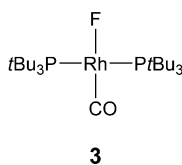
### 7.4.2 Darstellung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = PPh, *i*Pr (1), Cy (2), *t*Bu (3)]

Der Rhodiumkomplex *trans*-[Rh(Cl)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = PPh, *i*Pr, Cy, *t*Bu] (1 Äq.) wird zusammen mit Me<sub>4</sub>NF (20 Äq) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Nach 15 min bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und zur Trockne eingeeengt. Man erhält *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = PPh, *i*Pr (1), Cy (2), *t*Bu (3)] in Form eines gelben Feststoffs. Die Verbindungen *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = PPh<sup>[67o]</sup>, *i*Pr (1)<sup>[63d]</sup>,

Cy (**3**)<sup>[63e]</sup>] wurden auf Basis der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Daten identifiziert. Ergänzend sind die Daten aus den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR-Spektren für *trans*-[Rh(X)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [X = Cl, R = Et, iPr, Cy; X = F, R = Et, iPr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)] angeführt.

Die isotopologe Verbindung *trans*-[Rh(F)(<sup>13</sup>CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**-<sup>13</sup>C) wird analog durch den Einsatz von *trans*-[Rh(Cl)(<sup>13</sup>CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erhalten.

Analytische Daten für *trans*-[Rh(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**):



Ausbeute: 91%

MS (LIFDI): ber. für C<sub>25</sub>H<sub>54</sub>FOP<sub>2</sub>Rh<sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: *m/z* 554.3, gef.: 554.4.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 1.63 ppm (vt, *N* = |<sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> + <sup>5</sup>*J*<sub>H,P</sub>| = 11.8 Hz).

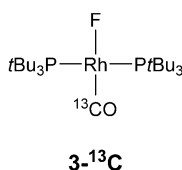
<sup>19</sup>F-NMR (470 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = −258.3 ppm (dt, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,F</sub> = 52 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>P,F</sub> = 17 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 79.5 ppm (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,P</sub> = 136 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>P,F</sub> = 17 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 79.4 ppm (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,P</sub> = 138 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>P,F</sub> = 19 Hz)/−8259 ppm (d, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,F</sub> = 57 Hz).

IR (ATR, Diamant):  $\tilde{\nu}$  = 1919 cm<sup>−1</sup> [vs, ν(C≡O)].

Ausgewählte analytische Daten für *trans*-[Rh(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**-<sup>13</sup>C):





## 7. Experimenteller Teil

---

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 195.8$  (ddt,  $^1J_{\text{C,Rh}} = 68$  Hz  $^2J_{\text{C,F}} = 77$  Hz,  $^2J_{\text{C,P}} = 14$  Hz), 40.2 (vtd,  $N = |^1J_{\text{C,P}} + ^3J_{\text{C,P}}| = 3$  Hz,  $J = 1$  Hz; PC(CH $_3$ ) $_3$ ), 33.4 ppm (dvt,  $J = 5$  Hz,  $N = |^2J_{\text{C,P}} + ^4J_{\text{C,P}}| = 3$  Hz; PC(CH $_3$ ) $_3$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz, Benzol- $d_6$ )  $\delta = -258.1$  ppm (ddt,  $^1J_{\text{Rh,F}} = 52$  Hz,  $^2J_{\text{C,F}} = 77$  Hz,  $^2J_{\text{F,P}} = 18$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 79.8$  ppm (ddd,  $^1J_{\text{P,Rh}} = 137$  Hz,  $^2J_{\text{P,F}} = 18$  Hz,  $^2J_{\text{C,P}} = 14$  Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 1874$  cm $^{-1}$  [vs,  $\nu(^{13}\text{C}\equiv\text{O})$ ].

Ergänzende analytische Daten für:

*trans*-[Rh(Cl)(CO)(PEt $_3$ ) $_2$ ]:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{103}\text{Rh}$ -HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 24.29$  ppm (d,  $^1J_{\text{Rh,P}} = 117$  Hz)/-8735 ppm (s).

*trans*-[Rh(Cl)(CO)(iPr $_3$ ) $_2$ ]:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{103}\text{Rh}$ -HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 49.50$  ppm (d,  $^1J_{\text{Rh,P}} = 120$  Hz)/-8681 ppm (s).

*trans*-[Rh(Cl)(CO)(PCy $_3$ ) $_2$ ]:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{103}\text{Rh}$ -HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 37.66$  ppm (d,  $^1J_{\text{Rh,P}} = 119$  Hz)/-8651 ppm (s)

*trans*-[Rh(F)(CO)(PEt $_3$ ) $_2$ ]:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^{103}\text{Rh}$ -HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 25.6$  ppm (dd,  $^1J_{\text{Rh,P}} = 129$  Hz,  $^2J_{\text{P,F}} = 27$  Hz)/-8609 ppm (d,  $^1J_{\text{Rh,F}} = 43$  Hz).

*trans*-[Rh(F)(CO)(*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 51.8 ppm (dd, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 130 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 20 Hz)/-8587 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 51 Hz).

*trans*-[Rh(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 41.3 ppm (dd, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 129 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 19 Hz)/-8569 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 53 Hz).

### 7.4.3 Umsetzung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit SOF<sub>2</sub>

In einem PFA-Rohr wird *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (38 mg, 0.1 mmol) in 0.4 mL Toluol-*d*<sub>8</sub> vorgelegt und SOF<sub>2</sub> (0.1 mmol) bei 77 K einkondensiert. Das PFA-Rohr wird anschließend unter vermindertem Druck geschlossen und die Reaktionsmischung mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur untersucht, wobei beide Edukte in unveränderter Form detektiert werden.

### 7.4.4 Umsetzung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Ph, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)] mit SF<sub>4</sub>

In einem PFA-Rohr wird *trans*-[Rh(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Ph, *i*Pr (**1**), Cy (**2**), *t*Bu (**3**)] (0.01 mmol) vorgelegt und bei 77 K nacheinander ca. 0.4 mL Benzol-*d*<sub>6</sub> und SF<sub>4</sub> (0.01 mmol) einkondensiert. Das PFA-Rohr wird bei 77 K im Vakuum abgeschmolzen und auf Raumtemperatur gebracht. Auf Basis der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F-, sowie <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wird bis 333 K keine Reaktion beobachtet.

### 7.4.5 Darstellung von *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Et (**4**), *i*Pr (**5**), Cy (**6**), *t*Bu (**7**)]

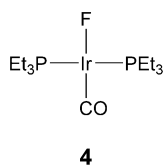
Der Iridiumkomplex *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Et, *i*Pr, Cy, *t*Bu; 1 Äq.) wird zusammen mit Me<sub>4</sub>NF (20 Äq) in *ortho*-Difluorbenzol suspendiert. Nach 15 min

---

starkem Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und zur Trockne eingeeengt. Man erhält *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *i*Pr (**5**), Cy (**6**), *t*Bu (**7**)] in Form eines gelben Feststoffs, *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) in Form eines gelben Öls. Die Verbindung *trans*-[Ir(F)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[84,203]</sup> wurde auf Basis der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Daten identifiziert.

Die isotopologe Verbindung *trans*-[Ir(F)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**-<sup>13</sup>C) wird analog durch den Einsatz von *trans*-[Ir(Cl)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erhalten.

Daten für *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**):



Ausbeute: 98%

MS (LIFDI): ber. für C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>FIrOP<sub>2</sub><sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: *m/z* 476.5; gef.: 476.2.

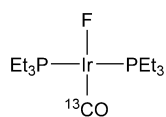
<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 1.81 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.06 ppm (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-, sowie die <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>-Kopplungskonstante wurden mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>) δ = -264.8 ppm (t, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 33 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 25.9 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 33 Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1925 [vs, ν(C≡O)], 630 [w, δ<sub>ip</sub>(Ir-C≡O)], 490 cm<sup>-1</sup> [m, ν(Ir-F)].

Ausgewählte analytische Daten für *trans*-[Ir(F)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4-<sup>13</sup>C**):



**4-<sup>13</sup>C**

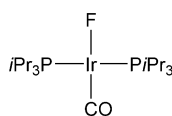
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 174.1 ppm (dt, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 84 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 10 Hz), 16.6 (vt, *N* = |<sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> + <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub>| = 16 Hz; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 8.4 ppm (s; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = -264.8 ppm (dt, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 84 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>F,P</sub> = 33 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 25.9 ppm (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>P,F</sub> = 33 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 10 Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1878 [vs,  $\nu$ (<sup>13</sup>C≡O)], 606 [w,  $\delta_{\text{ip}}$ (Ir–C≡O)], 490 cm<sup>-1</sup> [m,  $\nu$ (Ir–F)].

Analytische Daten für *trans*-[Ir(F)(CO)(P*i*Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**):



**5**

Ausbeute: 97%

MS (LIFDI): ber. für C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>FIrOP<sub>2</sub><sup>+</sup> [*M*<sup>+</sup>]: *m/z* 560.2; gef.: 560.5.

Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>FIrOP<sub>2</sub> (560.23): C 40.77, H 7.56; gef.: C 41.15, H 7.64.

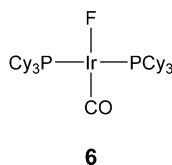
<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.48 (mhept, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 6H; PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.31 ppm (md, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 36H; PCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); die <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurden mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = -256.0 ppm (t, <sup>2</sup>*J*<sub>F,P</sub> = 26 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 49.4 ppm (d, <sup>2</sup>*J*<sub>P,F</sub> = 26 Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 1916$  [vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ],  $487\text{ cm}^{-1}$  [m,  $\nu(\text{Ir}-\text{F})$ ].

Analytische Daten für *trans*-[Ir(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**):



Ausbeute: 82%

MS (LIFDI): ber. für C<sub>37</sub>H<sub>66</sub>FIrOP<sub>2</sub><sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]:  $m/z$  800.4; gef.: 800.7.

Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>37</sub>H<sub>66</sub>FIrOP<sub>2</sub> (644.33): C 55.54, H 8.31; gef.: C 55.41, H 8.27.

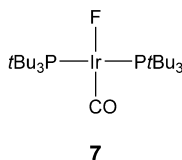
<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 2.43$  (m, 6H; PCH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.19 (m, 12H; PCH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 24H; PCH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.26 ppm (m, 24H; PCH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>)  $\delta = -255.0$  ppm (t, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 26 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>):  $\delta = 39.3$  ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 26 Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 1924$  [vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ],  $490\text{ cm}^{-1}$  [m,  $\nu(\text{Ir}-\text{F})$ ].

Analytische Daten für *trans*-[Ir(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**7**):



Ausbeute: 93%

MS (LIFDI): ber. für C<sub>25</sub>H<sub>54</sub>FIrOP<sub>2</sub><sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]:  $m/z$  644.3; gef.: 644.6.

---

Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{FIrOP}_2$  (644.33): C 46.64, H 8.45; gef.: C 46.78, H 8.54.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 1.60$  (vt,  $N = |^3J_{\text{H,P}} + ^5J_{\text{H,P}}| = 11.8$  Hz).

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz, Toluol- $d_8$ )  $\delta = -243.3$  ppm (t,  $^2J_{\text{F,P}} = 24$  Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = 71.5$  ppm (d,  $^2J_{\text{P,F}} = 24$  Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 1910$  [vs,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ],  $492\text{ cm}^{-1}$  [m,  $\nu(\text{Ir-F})$ ].

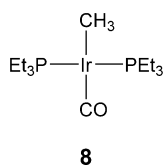
### 7.4.6 Umsetzung von *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *i*Pr (5), Cy (6), *t*Bu (7)] mit SF<sub>4</sub>

In einem PFA-Rohr wird *trans*-[Ir(F)(CO)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = *i*Pr (5), Cy (6), *t*Bu (7)] (0.01 mmol) vorgelegt und bei 77 K nacheinander ca. 0.4 mL Benzol- $d_6$  und SF<sub>4</sub> (0.01 mmol) einkondensiert. Das PFA-Rohr wird bei 77 K im Vakuum abgeschmolzen und auf Raumtemperatur gebracht. Auf Basis der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{19}\text{F}$ -, sowie  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wird bis 323 K keine Reaktion beobachtet.

### 7.4.7 Darstellung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8)

Zu einer Lösung aus *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (330 mg, 0.67 mmol) in THF (5 mL) wird bei 193 K eine Lösung von MeLi in Et<sub>2</sub>O (1.6 M, 0.5 mL) zugetropft und über einen Zeitraum von zwei Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Toluol extrahiert und über Celite gefiltert. Das Extrakt wird aus *n*-Hexan umkristallisiert und *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8) wird in Form eines gelben Pulvers erhalten. Ausbeute: 257 mg (0.55 mmol, 81%)

Analytische Daten für *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**):



MS (LIFDI): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>33</sub>ClIrOP<sub>2</sub><sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: *m/z* 472.2; gef.: 471.9.

Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>33</sub>ClIrOP<sub>2</sub> (471.58): C 35.66, H 7.05; gef.: C 35.63, H 7.11.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>): δ = 1.78 (mq, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.05 (mt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.32 ppm (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 8.7 Hz, 3H, RhCH<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>-, sowie die <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub>-Kopplungskonstanten wurden mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>): δ = 187.0 (t, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 10 Hz, IrCO), 18.1 (vt, *N* = |<sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> + <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub>| = 16 Hz; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 9.1 (s; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.8 ppm (t, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 11 Hz, IrCH<sub>3</sub>).

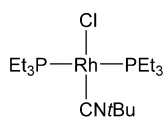
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>): δ = 17.1 ppm (s).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1912 cm<sup>-1</sup> [vs, ν(C≡O)].

#### 7.4.8 Darstellung von *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**)

Zu einer Lösung von [Rh(Cl)(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (297 mg, 0.60 mmol) in 10 mL eines THF:*n*-Hexan Gemisches (1:1) wird eine Lösung aus CN*t*Bu (72 μL, 0.63 mmol) in *n*-Hexan (3 mL) unter starkem Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 90 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert (Aluminiumoxid 90, neutral, Aktivitätsstufe I, 5 cm Länge, 2 cm Durchmesser) und zur Trockne eingengt. Man erhält **9** als gelbes Pulver, welches sich jedoch bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden zu einem braunen Öl umwandelt. Ausbeute: 182 mg (0.40 mmol, 66%)

Analytische Daten für *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**):



**9**

MS (LIFDI): ber. für C<sub>17</sub>H<sub>39</sub>ClNP<sub>2</sub>Rh<sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: *m/z* 457.1; gef.: 457.1; ber. für C<sub>28</sub>H<sub>63</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub><sup>+</sup> [M<sub>2</sub>-PEt<sub>3</sub><sup>+</sup>]: *m/z* 796.2; gef.: 796.1.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>) δ = 1.83 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.16 (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.03 ppm (s, 9H; CN*t*Bu); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurde mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 22.8 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 126 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 22.8 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 127 Hz)/-8697 ppm (s).

IR (ATR, Diamant):  $\tilde{\nu}$  = 2100 cm<sup>-1</sup> [m, ν(C≡N)].

Analytische Daten für [ {Rh(μ-Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} ] (**10**):

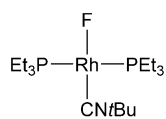
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 44.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 187 Hz), 43.3 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 184 Hz). Die Diskussion der NMR-spektroskopischen Signale findet sich in *Abschnitt 3.3.1*.

#### 7.4.9 Umsetzung von *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**) mit TMAF

In einem PFA-Rohr, welches in einem NMR-Rohr platziert wurde, wird TMAF (30 mg, 0.3 mmol) vorgelegt und eine Lösung von *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**, 15 mg, 0.03 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> (0.3 mL) mit Hilfe einer Kanüle hinzugegeben. Die Bildung von *trans*-[Rh(F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**) kann anhand der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F-, und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten, zusammen mit einem unbekannten Nebenprodukt, beobachtet werden.



Analytische Daten für *trans*-[Rh(F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**):



**11**

MS (LIFDI): ber. für C<sub>17</sub>H<sub>39</sub>FNP<sub>2</sub>Rh<sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: *m/z* 441.2; gef.: 441.3; ber. für C<sub>28</sub>H<sub>63</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub><sup>+</sup> [M<sub>2</sub>-PEt<sub>3</sub><sup>+</sup>]: *m/z* 764.5; gef.: 764.5.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 1.76 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.25 (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.10 ppm (s, 9H; CN*t*Bu); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>- und <sup>3</sup>J<sub>H,Rh</sub>-Kopplungskonstanten wurden mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = -295.3 ppm (dt, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 51 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 25 Hz)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 23.8 ppm (dd, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 137 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 24 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 23.8 ppm (dd, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 140 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 23 Hz)/-8401 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 53 Hz)

Analytische Daten des unbekannten Produkts:

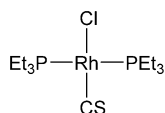
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (162 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 22.5 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 134 Hz).

#### 7.4.10 Darstellung von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**)

Zu einer Lösung von [Rh(Cl)(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (300 mg, 0.61 mmol) in THF wird PEt<sub>3</sub> (0.18 mL, 1.2 mmol) gegeben und anschließend 0.24 mL einer CS<sub>2</sub>-Lösung (5 M in THF) unter starkem Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der schwarze, ölige Rückstand wird anschließend in Toluol aufgenommen, über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert (Aluminiumoxid 90, neutral, Aktivitätsstufe I,

5 cm Länge, 2 cm Durchmesser) und zur Trockne eingengt. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan bei 193 K wird **12** als intensiv orangefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 183 mg (0.44 mmol, 72%).

Analytische Daten für *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**):



**12**

MS (LIFDI): ber. für C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>ClP<sub>2</sub>RhS<sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: *m/z* 418.0; gef.: 417.9.

Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>ClP<sub>2</sub>RhS (418.03): C 37.29, H 7.22, S 7.66; gef.: C 36.93, H 7.16, S 7.32.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>): δ = 1.86 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.13 ppm (mt <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>- und <sup>3</sup>J<sub>H,Rh</sub>-Kopplungskonstanten wurden mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (122 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>): δ = 22.0 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 131 Hz).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Benzol-*d*<sub>6</sub>): δ = 21.4 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 130 Hz)/-8997 ppm (s).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1249 [s, ν(C≡S)], 495 [w, δ<sub>ip</sub>(Rh-C≡S)], 406 cm<sup>-1</sup> [br vw, δ<sub>oop</sub>(Rh-C≡S)].

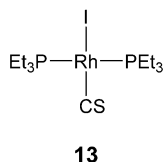
#### 7.4.11 Darstellung von *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**)

Der Rhodiumkomplex *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**, 20 mg, 0.05 mmol) wird zusammen mit NaI (15 mg, 1.00 mmol) eingewogen und anschließend werden 2 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der leicht orangefarbene Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert

---

(3x1 mL) und bis zur Trockne eingeengt. Man erhält **13** in Form eines orangefarbenen Pulvers in quantitativer Ausbeute (27 mg, 0.05 mmol).

Analytische Daten für *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**):



MS (LIFDI): ber. für C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>IP<sub>2</sub>RhS<sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: *m/z* 509.9; gef. 509.9; ber. für C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>P<sub>2</sub>RhS<sup>+</sup> [M<sup>+</sup>-I]: *m/z* 383.1; gef. 383.0.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>): δ = 1.76 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.86 ppm (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurden mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (122 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>): δ = 18.1 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 128 Hz).

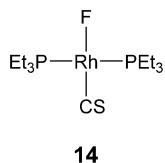
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-<sup>103</sup>Rh-HMQC-NMR (162 MHz, 13 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>): δ = 17.4 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 128 Hz)/-9097 ppm (s).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1280 [s, ν(C≡S)], 482 [w, δ<sub>ip</sub>(Rh-C≡S)], 403 [br w, ν<sub>as</sub>(P-Rh-C)], 372 cm<sup>-1</sup> [br vw, δ<sub>oop</sub>(Rh-C≡S)].

#### 7.4.12 Umsetzung von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) mit TMAF

In einem PFA-Rohr wird TMAF (30 mg, 0.3 mmol) vorgelegt und eine Lösung von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**, 15 mg, 0.04 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> (0.3 mL) mit Hilfe einer Kanüle hinzugegeben. Die Bildung von *trans*-[Rh(F)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) kann anhand der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F-, und <sup>1</sup>H-NMR spektroskopischen Daten neben einem weiteren, unbekannten Komplex, identifiziert werden.

Analytische Daten für *trans*-[Rh(F)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**):



MS (LIFDI): ber. für C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>FP<sub>2</sub>RhS<sup>+</sup> [M<sup>+</sup>]: *m/z* 402.0; gef.: 401.9.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>): δ = 1.91 (mq, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.28 (mt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurden mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>): δ = -275.1 ppm (td, <sup>2</sup>*J*<sub>F,P</sub> = 28 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,F</sub> = 17 Hz)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (122 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>): δ = 23.6 ppm (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,P</sub> = 140 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>P,F</sub> = 28 Hz).

Analytische Daten des unbekannten Produkts:

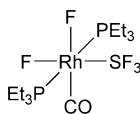
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (122 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>): δ = 22.0 ppm (d, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,P</sub> = 139 Hz)

#### 7.4.13 Darstellung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**)

Die Darstellung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) erfolgte auf Basis einer bereits bestehenden Vorschrift.<sup>[69]</sup> Eine Lösung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (42 mg, 0.11 mmol) in *n*-Hexan wird in ein PFA-Rohr transferiert und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Bei 77 K werden nacheinander 0.4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> bzw. Toluol-*d*<sub>8</sub> und SF<sub>4</sub> (0.11 mmol) einkondensiert. Das PFA-Rohr wird bei 77 K im Vakuum abgeschmolzen und für 16 h bei 243 K gelagert. Der Rhodiumkomplex *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) wird <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch detektiert.

Die isotopologe Verbindung *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**-<sup>13</sup>C) wird analog durch den Einsatz von *trans*-[Rh(F)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erhalten.

Ergänzende analytische Daten für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**):



**15**

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 253 K): δ = 2.05 (m, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.11 ppm (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurden mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

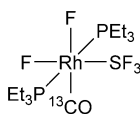
<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 183 K) δ = 75.2 (dddm, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 190 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 58 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,P</sub> = 16 Hz, 1F; SF<sub>2</sub>F<sub>a</sub>), 51.2 (ddm, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 190 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 61 Hz, 1F; SF<sub>2</sub>F<sub>a</sub>'), -72.5 (ddm, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 61 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 58 Hz, 1F, SF<sub>2</sub>F<sub>b</sub>), -338.5 (ddtm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 111 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 129 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 25 Hz, 1F, RhF), -381.1 ppm (ddtm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 105 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 129 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 24 Hz, 1F, RhF).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 183 K): δ = 39.3 (P<sub>a</sub>, <sup>1</sup>J<sub>Rh,Pa</sub> = 77 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,Pb</sub> = 423 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 28 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 27 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 28 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 2 Hz), 33.7 ppm (P<sub>b</sub>, <sup>1</sup>J<sub>Rh,Pb</sub> = 77 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,Pb</sub> = 423 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 26 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 19 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 17 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 1 Hz). Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums bestimmt (vgl. Abschnitt 4.1, Abbildung 22)

<sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P-HMBC-NMR (282.4 MHz, 121.5 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 263 K): δ = -339.4 (ddm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 113 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 128 Hz)/35.5 ppm (dm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 80 Hz), -387.4 (ddm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 116 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 126 Hz)/35.5 ppm (dm, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 80 Hz).

Weitere spektroskopische Daten für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) bei verschiedenen Temperaturen werden in Abschnitt 4.1 gezeigt und diskutiert.

Ergänzende analytische Daten für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**-<sup>13</sup>C):



**15-<sup>13</sup>C**

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz, Toluol- $d_8$ , 263 K):  $\delta = 1.9$  (mq,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 12H;  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 0.9 ppm (mt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$  Hz, 18H;  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ); die  $^3J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstante wurde mittels eines  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums bestimmt.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz, Toluol- $d_8$ , 263 K)  $\delta = 68.8$  (br, 2F,  $\text{SF}_2\text{F}$ ), -64.9 (br, 1F,  $\text{SF}_2\text{F}$ ), -339.4 (dddt,  $^1J_{\text{Rh,F}} = 116$  Hz,  $^2J_{\text{F,F}} = 127$  Hz,  $^2J_{\text{F,C}} = 79$  Hz,  $^2J_{\text{F,P}} = 29$  Hz,  $^3J_{\text{F,F}} = 3$  Hz,  $^3J_{\text{F,F}} = 3$  Hz, 1F,  $\text{RhF}$ ), -387.3 ppm (br m,  $^2J_{\text{F,F}} = 127$  Hz,  $^2J_{\text{P,F}} = 26$  Hz,  $^2J_{\text{C,F}} = 5$  Hz, 1F;  $\text{RhF}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- $d_8$ , 263 K):  $\delta = 36.0$  ppm (ddddq,  $^1J_{\text{Rh,P}} = 81$  Hz,  $^2J_{\text{P,F}} = 26$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 26$  Hz,  $^2J_{\text{C,P}} = 10$  Hz,  $^3J_{\text{P,F}} = 15$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, Toluol- $d_8$ , 263 K)  $\delta = 183.3$  (ddtdm,  $^1J_{\text{Rh,C}} = 61$  Hz,  $^2J_{\text{C,F}} = 79$  Hz,  $^2J_{\text{C,P}} = 10$  Hz,  $^2J_{\text{C,F}} = 5$  Hz;  $\text{RhCO}$ ), 14.3 (vt,  $N = |^1J_{\text{C,P}} + ^3J_{\text{C,P}}| = 14$  Hz;  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ), 12.1 ppm (s;  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ).

Durch Simulation des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums, sowie der Resonanzsignale des Carbonylliganden im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und des Metallfluorids ( $\delta = -339.4$  ppm) im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum, wurden sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten ermittelt (vgl. *Abschnitt 8.3, Abbildung 62 und Abbildung 63*).

$^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR (282.4 MHz, 75.5 MHz, Toluol- $d_8$ , 263 K):  $\delta = -339.4$  (dddm,  $^1J_{\text{Rh,F}} = 117$  Hz,  $^2J_{\text{F,F}} = 129$  Hz,  $^2J_{\text{F,C}} = 76$  Hz),/183.3 ppm (dddm,  $^1J_{\text{Rh,C}} = 64$  Hz,  $^2J_{\text{C,F}} = 75$  Hz,  $^2J_{\text{C,P}} = 8$  Hz), -387.4 (m)/183.3 ppm (m).

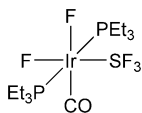
#### 7.4.14 Darstellung von *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**16**)

Eine Lösung von *trans*- $[\text{Ir}(\text{F})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**4**, 40 mg, 0.08 mmol) in *n*-Hexan wird in ein PFA-Rohr transferiert und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Bei 77 K werden nacheinander ca. 0.4 mL Toluol- $d_8$  bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $d_2$  und  $\text{SF}_4$  (0.08 mmol) einkondensiert. Das PFA-Rohr wird bei 77 K im Vakuum abgeschmolzen und 16 h bei 243 K gelagert. Der Iridiumkomplex *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**16**) wird  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch detektiert. Bei Raumtemperatur zerfällt

*cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt)<sub>2</sub>] (**16**) innerhalb weniger Stunden unter Bildung von SPEt<sub>3</sub> und F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub>.<sup>[13b,130,178,204]</sup>

Die isotopologe Verbindung *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PEt)<sub>2</sub>] (**16**-<sup>13</sup>C) wird analog durch den Einsatz von *trans*-[Ir(F)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**-<sup>13</sup>C) erhalten.

Ausgewählte analytische Daten für *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt)<sub>2</sub>] (**16**):



**16**

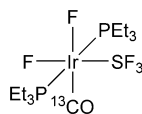
<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = 1.94 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.96 ppm (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurde mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 183 K)  $\delta$  = 71.6 (ddm, <sup>2</sup>J<sub>Fa,Fa'</sub> = 183 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Fa,Fb</sub> = 61 Hz, 1F, SF<sub>2</sub>F<sub>a</sub>), 51.3 (ddm, <sup>2</sup>J<sub>Fa,Fa'</sub> = 183 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Fa',Fb</sub> = 74 Hz, 1F, SF<sub>2</sub>F<sub>a'</sub>), -65.7 (t,  $N = |^2J_{Fa,Fb} + ^2J_{Fa',Fb}| = 142$  Hz, 1F, SF<sub>2</sub>F<sub>b</sub>), -316.2 (dt, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 141 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 31 Hz, 1F, IrF), -363.4 ppm (dt, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 140 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 28 Hz, 1F, IrF).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 183 K):  $\delta$  = 16.5 (P<sub>a</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pa,Pb</sub> = 346 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 28 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 28 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 27 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 1 Hz), 10.0 ppm (P<sub>b</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pa,Pb</sub> = 346 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 31 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 29 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 13 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 2 Hz). Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums bestimmt (vgl. *Abschnitt 4.2, Abbildung 26*)

Weitere spektroskopische Daten für *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt)<sub>2</sub>] (**16**) bei verschiedenen Temperaturen werden in *Abschnitt 4.2* gezeigt und diskutiert.

Ausgewählte analytische Daten für *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(<sup>13</sup>CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16-<sup>13</sup>C**):



**16-<sup>13</sup>C**

MS (LIFDI): ber. für C<sub>12</sub><sup>13</sup>CH<sub>30</sub>F<sub>4</sub>IrOP<sub>2</sub>S<sup>+</sup> [M<sup>+</sup>-F]: *m/z* 566.11; gef.: 566.13.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K)  $\delta$  = 160.3 ppm (dtd, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 77 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 7 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>C,F</sub> = 5 Hz), 13.4 (vt, *N* = |<sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub> + <sup>3</sup>*J*<sub>C,P</sub>| = 17 Hz; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.3 ppm (s; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K)  $\delta$  = 67.5 (br, 2F, SF<sub>2</sub>F), -64.9 (br, 1F, IrSF<sub>2</sub>F<sub>b</sub>), -314.6 (ddt, <sup>2</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 143 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>F,C</sub> = 77 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>F,P</sub> = 34 Hz, 1F, IrF), -366.6 ppm (dtd, <sup>2</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 143 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>F,P</sub> = 29 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>F,C</sub> = 5 Hz, 1F, IrF).

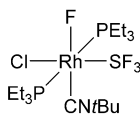
<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = 11.7 ppm (ddd, <sup>2</sup>*J*<sub>P,F</sub> = 34 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>P,F</sub> = 29 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 7 Hz).

#### 7.4.15 Umsetzung von *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**) mit SF<sub>4</sub>

Der Rhodiumkomplex *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**, 13 mg, 0.03 mmol) wird in einem PFA-Rohr vorgelegt. Erst werden 0.4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> und anschließend SF<sub>4</sub> (0.03 mmol) bei 77 K einkondensiert. Das PFA Rohr wird im Vakuum abgeschmolzen und über Nacht bei 243 K gelagert. Die Bildung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) wird mittels <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen bestätigt. Bei Raumtemperatur zerfällt *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) in mehrere unbekannte Verbindungen.



Ausgewählte analytische Daten für *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**):



**17**

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 283 K):  $\delta$  = 2.16 (mq, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.48 (s, 9H; CN*t*Bu), 1.19 ppm (mt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurde mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 203 K):  $\delta$  = 62.1 (dddm, <sup>2</sup>*J*<sub>Fa,Fa'</sub> = 191 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Fa,Fb</sub> = 60 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>Fa,P</sub> = 17 Hz, 1F; SF<sub>2</sub>*F*<sub>a</sub>), 45.4 (br dm, <sup>2</sup>*J*<sub>Fa,Fa'</sub> = 191 Hz, 1F; SF<sub>2</sub>*F*<sub>a'</sub>), -78.6 (ddd, <sup>2</sup>*J*<sub>Fa,Fb</sub> = 61 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Fa',Fb</sub> = 51 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>Fb,P</sub> = 15 Hz, 1F; SF<sub>2</sub>*F*<sub>b</sub>), -375.5 ppm (dddd, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,F</sub> = 119 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>F,Pa</sub> = 24 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>F,Pb</sub> = 22 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 8 Hz, 1F; Rh*F*).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 213 K):  $\delta$  = 26.8 (P<sub>a</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>Pa,Pb</sub> = 447 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,Pa</sub> = 81 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 35 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 25 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 1 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 1 Hz), 21.5 ppm (P<sub>b</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>Pa,Pb</sub> = 447 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,Pb</sub> = 81 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 21 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 17 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 12 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 12 Hz). Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums bestimmt (vgl. *Abschnitt 4.3, Abbildung 30*).

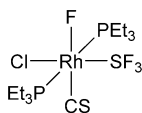
Weitere spektroskopische Daten für *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) bei verschiedenen Temperaturen werden in *Abschnitt 4.3* gezeigt und diskutiert.

#### 7.4.16 Darstellung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**)

Der Rhodiumkomplex *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**, 10 mg, 0.024 mmol) wird in einem PFA Rohr vorgelegt. Erst werden 0.4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> und anschließend SF<sub>4</sub> (0.024 mmol) bei 77 K einkondensiert. Das PFA-Rohr wird im Vakuum abgeschmolzen und über Nacht bei 243 K gelagert. Die Bildung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) wird mittels <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen bestätigt. Ab 273 K ist der Zerfall

von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) unter Bildung von F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> sowie SPEt<sub>3</sub> zu beobachten.<sup>[13b,130,178,204]</sup>

Ausgewählte analytische Daten für *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**):



**18**

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 263 K): δ = 2.24 (dq, <sup>1</sup>J<sub>H,P</sub> = 15.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.21 ppm (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurde mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 203 K) δ = 65.3 (dddm, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 196 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 64 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,P</sub> = 19 Hz, 1F; SF<sub>2</sub>F<sub>a</sub>), 46.1 (ddm, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 195 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 66 Hz, 1F; SF<sub>2</sub>F<sub>a</sub>'), -78.1 (dddm, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 66 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 64 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Fb,Pb</sub> = 14 Hz, 1F; SF<sub>2</sub>F<sub>b</sub>), -351.0 ppm (dtd, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 79 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 29 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 8 Hz, 1F; RhF).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 203 K): δ = 31.8 (P<sub>a</sub>, <sup>1</sup>J<sub>Rh,Pa</sub> = 79 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,Pb</sub> = 418 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 31 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 31 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 3 Hz), 26.3 ppm (P<sub>b</sub>, <sup>1</sup>J<sub>Rh,Pb</sub> = 82 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,Pb</sub> = 418 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 29 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 5 Hz). Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums bestimmt (vgl. Abschnitt 4.4, Abbildung 33)

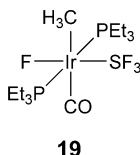
Weitere spektroskopische Daten für *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) bei verschiedenen Temperaturen werden in Abschnitt 4.4 gezeigt und diskutiert.

#### 7.4.17 Darstellung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**)

Der Iridiumkomplex *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**, 27 mg, 0.06 mmol) wird in einem PFA-Rohr vorgelegt. Erst werden 0.4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub> und anschließend SF<sub>4</sub> (0.06 mmol) bei 77 K einkondensiert. Das PFA-Rohr wird im Vakuum

abgeschmolzen und über Nacht bei 243 K gelagert. Die Bildung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) wird mittels <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie bestätigt. Bei Raumtemperatur zerfällt *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) in mehrere unbekannte Verbindungen.

Analytische Daten für *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**):



<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 243 K): δ = 2.0 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.12 (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.88 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 7.4 Hz, 3H; IrCH<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>- und <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub>-Kopplungskonstanten wurden mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt. Die Zuordnung der <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub>-Kopplungskonstante erfolgte durch die Entkopplung des Fluorsignals bei δ = -398.3 ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 243 K): δ = 43.6 (br; SF<sub>3</sub>), -398.3 ppm (br t, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 30 Hz; IrF).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 243 K): δ = -6.3 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 29 Hz).

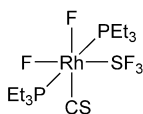
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 243 K) δ = 171.6 (dt, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 11 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 7 Hz IrCO), 13.8 (vt, N = |<sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> + <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub>| = 17 Hz; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.4 (s; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -5.8 ppm (dt, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 14 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 7 Hz; IrCH<sub>3</sub>). Die Zuordnung der Resonanzsignale erfolgte durch die Aufnahmen von <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HMBC-, sowie HMQC-NMR-Spektren.

#### 7.4.18 Umsetzung von *trans*-[Rh(F)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) mit SF<sub>4</sub>

Das Produktgemisch aus der Umsetzung von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) (15 mg, 0.04 mmol) mit TMAF wird in *n*-Hexan gelöst und in ein PFA-Rohr überführt. Anschließend werden 0.4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub> und SF<sub>4</sub> (0.04 mmol) bei 77 K

einkondensiert. Das PFA Rohr wird im Vakuum abgeschmolzen und über Nacht bei 243 K gelagert. Die Bildung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**20**), zusammen mit einem weiteren unbekannten Produkt (**21**), wird mittels <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen bestätigt. Bei Raumtemperatur zerfallen beide Produkte innerhalb weniger Stunden in mehrere unbekannte Verbindungen.

Analytische Daten für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**20**):



**20**

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 243 K):  $\delta$  = 60.7 (br, F<sub>a</sub> + F<sub>a'</sub>), -77.4 (br t,  $N = |^2J_{F_a,F_b} + ^2J_{F_{a'},F_b}| = 137$  Hz, F<sub>b</sub>), -329.8 (ddt,  $^1J_{Rh,F_c} = 75$  Hz,  $^2J_{F_c,F_c} = 129$  Hz,  $^2J_{P,F_c} = 27$  Hz, F<sub>c</sub>), -369.0 ppm (ddt,  $^1J_{Rh,F_d} = 129$  Hz,  $^2J_{F_c,F_d} = 129$  Hz,  $^2J_{P,F_d} = 25$  Hz, F<sub>d</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 243 K):  $\delta$  = 34.6 ppm (dm,  $^1J_{Rh,P} = 84$  Hz,  $^2J_{P,F} = 24$  Hz,  $^3J_{P,F} = 17$  Hz,  $^3J_{P,F} = 5$  Hz).

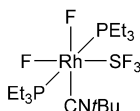
Analytische Daten der unbekannten Verbindung (**21**):

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 243 K):  $\delta$  = 144.9 (dm,  $J_{F,F} = 81$  Hz, 1F, F<sub>a</sub>), -56.6 (br, 2F, F<sub>b</sub>), -331.2 ( $^1J_{Rh,F_c} = 107$  Hz,  $^2J_{F_c,F_c} = 97$  Hz,  $^2J_{P,F_c} = 27$  Hz,  $J_{F,F} = 5$  Hz,  $J_{F,F} = 1$  Hz, 1F, F<sub>c</sub>), -337.4 ppm ( $^1J_{Rh,F_d} = 68$  Hz,  $^2J_{F_c,F_d} = 97$  Hz,  $^2J_{P,F_d} = 20$  Hz,  $J_{F,F} = 81$  Hz,  $J_{F,F} = 15$  Hz, 1F, F<sub>d</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 243 K):  $\delta$  = 26.5 ppm (dm,  $^1J_{Rh,P} = 88$  Hz,  $^2J_{P,F} = 27$  Hz,  $^2J_{P,F} = 20$  Hz,  $J_{P,X} = 18$  Hz).

### 7.4.19 Umsetzung von *trans*-[Rh(F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**) mit SF<sub>4</sub>

Das Produktgemisch aus der Umsetzung von *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**) (15 mg, 0.03 mmol) mit TMAF wird in *n*-Hexan gelöst und in ein PFA-Rohr überführt. Anschließend werden 0.4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> und SF<sub>4</sub> (0.03 mmol) bei 77 K einkondensiert. Das PFA Rohr wird im Vakuum abgeschmolzen und über Nacht bei 243 K gelagert. Die Bildung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**), zusammen mit mindestens einem weiteren unbekannten Produkt, wird mittels <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen bestätigt. Bei Raumtemperatur zerfällt *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**) in mehrere unbekannte Verbindungen, wobei *cis,cis*-[Rh(F)(μ-F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**23**) anhand einer Röntgenkristallstrukturanalyse identifiziert werden konnte.

**22**

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 273 K): δ = 2.09 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.10 (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.03 ppm (s, 9H; CN*t*Bu); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurde mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 203 K): δ = 65.6 (br, F<sub>a</sub>), 56.2 (br, F<sub>a'</sub>), -76.9 (br t, *N* = |<sup>2</sup>J<sub>F<sub>a</sub>,F<sub>b</sub></sub> + <sup>2</sup>J<sub>F<sub>a'</sub>,F<sub>b</sub></sub>| = 134 Hz, F<sub>b</sub>), -362.3 (br ddm, *N* = |<sup>1</sup>J<sub>Rh,F<sub>c</sub></sub> + <sup>2</sup>J<sub>F<sub>c</sub>,F<sub>d</sub></sub>| = 233 Hz, F<sub>c</sub>), -382.3 ppm (br ddm, *N* = |<sup>1</sup>J<sub>Rh,F<sub>d</sub></sub> + <sup>2</sup>J<sub>F<sub>c</sub>,F<sub>d</sub></sub>| = 228 Hz, F<sub>d</sub>)

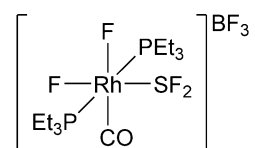
<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 273 K): δ = 61.1 (br, F<sub>a</sub> + F<sub>a'</sub>), -76.2 (br, F<sub>b</sub>), -364.4 (ddt, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F<sub>c</sub></sub> = 111 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F<sub>c</sub>,F<sub>d</sub></sub> = 122 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F<sub>c</sub></sub> = 24 Hz, F<sub>c</sub>), -380.4 ppm (br, F<sub>d</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 273 K): δ = 29.7 ppm (dt, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 87 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 24 Hz).

### 7.4.20 Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit BF<sub>3</sub>

Eine Lösung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**, 0.09 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> wird, wie zuvor beschrieben, präpariert und die vollständige Umsetzung anhand der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren bei 243 K bestätigt. Das PFA-Rohr wird unter Schutzgasatmosphäre bei 243 K geöffnet und im Argon-Gegenstrom an eine Edelstahlapparatur transferiert. Nach Entgasen der Probe bei 77 K werden äquimolare Mengen BF<sub>3</sub> einkondensiert und das PFA-Rohr unter Vakuum abgeschmolzen. Die Bildung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (**24**) wird nach dem Auftauen der Reaktionsmischung, neben zwei weiteren unbekannten organometallischen Verbindungen (20%) <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-, <sup>19</sup>F- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch beobachtet. Daneben wird mit fortlaufender Reaktionszeit (innerhalb einer Stunde bei 243 K) die Bildung von *cis,cis*-[Rh(μ-F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**26**) und SF<sub>4</sub> beobachtet. Zusätzlich werden weitere unbekannte Verbindungen gebildet (mindestens vier Spezies, ca. 20%)

Ausgewählte analytische Daten für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][BF<sub>3</sub>] (**24**)



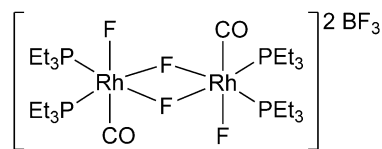
**24**

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 243 K): δ = 2.25 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.21 ppm (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurde mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 243 K) δ = -58.8 (tdd, <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub> = 21 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 21 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 13 Hz, 2F; SF<sub>2</sub>), -149.6 (br, 4F; BF<sub>4</sub>), -362.9 (ddtt, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 125 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 138 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 25 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 13 Hz, 1F; RhF), -371.9 ppm (ddtt, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 112 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 138 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 21 Hz, 1F; RhF).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 243 K): δ = 41.0 ppm (dddt, <sup>1</sup>J<sub>Rh,P</sub> = 69 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 25 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 24 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub> = 21 Hz).

Ausgewählte analytische Daten für *cis,cis*-[Rh( $\mu$ -F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**26**)

**26**

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  = 2.32 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 6H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.09 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 6H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.28 ppm (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurde mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 298 K)  $\delta$  = -152.1 (s, 4F; BF<sub>4</sub>) -269.4 (Triplet-artig,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 286 Hz, 1F; RhF), -333.7 ppm (m,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 730 Hz 1F; RhF)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 298 K):  $\delta$  = 68.6 ppm (m,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 430 Hz).

Die Simulationen der NMR-spektroskopischen Signale von *cis,cis*-[Rh( $\mu$ -F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[BF<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**26**) sind in *Abschnitt 5.1* zu finden.

#### 7.4.21 Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit AsF<sub>5</sub>

Eine Lösung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**, 0.13 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub> wird, wie zuvor beschrieben, präpariert und die vollständige Umsetzung anhand der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren bei 243 K bestätigt. Das PFA-Rohr wird unter Schutzgasatmosphäre bei 243 K geöffnet und im Argon-Gegenstrom an eine Edelstahlapparatur transferiert. Nach Entgasen der Probe bei 77 K werden äquimolare Mengen AsF<sub>5</sub> einkondensiert und das PFA-Rohr unter Vakuum abgeschmolzen. Nach dem Auftauen der Reaktionsmischung wird, innerhalb von 15 min bei 243 K, die Bildung von *cis,cis*-[Rh( $\mu$ -F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**27**) und SF<sub>4</sub> beobachtet. Die analytischen Daten des Kations von *cis,cis*-[Rh( $\mu$ -F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**27**) sind in *Abschnitt 7.4.20* zu finden.

**7.4.22 Darstellung von *mer,trans*-[Rh(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

In einem PFA-Rohr, welches sich in einem Young-NMR-Rohr befindet, wird XeF<sub>2</sub> (11 mg, 0.065 mmol) vorgelegt und auf 233 K gekühlt. Anschließend wird eine gekühlte Lösung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (21 mg, 0.05 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> (0.5 mL) über eine Teflon-Kanüle zugegeben und das Young-NMR-Rohr verschlossen. Die Bildung von *mer,trans*-[Rh(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurde anhand der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren bei 273 K verifiziert.<sup>[17a]</sup>

**7.4.23 Umsetzung von *mer,trans*-[Rh(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit AsF<sub>5</sub> oder BF<sub>3</sub>**

Eine Lösung von *mer*-[Rh(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.12 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> wird, wie zuvor beschrieben, präpariert und die vollständige Umsetzung anhand der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren bei 273 K bestätigt. Anschließend wird die Mischung bei 77 K im Vakuum entgast und äquimolare Mengen AsF<sub>5</sub> bzw. BF<sub>3</sub> einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird, ausgehend von 243 K, NMR-spektroskopisch untersucht. Aus dem resultierenden Gemisch von mindestens 10 Rhodium-Phosphankomplexen konnte keines der Produkte identifiziert werden.

**7.4.24 Umsetzung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**) mit AsF<sub>5</sub>**

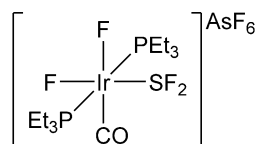
Eine Lösung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**16**, 0.09 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> wird, wie zuvor beschrieben, vorbereitet und die vollständige Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie bei 243 K bestätigt. Das PFA-Rohr wird unter Schutzgasatmosphäre bei 243 K geöffnet und im Argon-Gegenstrom an eine Edelstahlapparatur transferiert. Nach Entgasen der Probe bei 77 K werden äquimolare Mengen AsF<sub>5</sub> einkondensiert und das PFA-Rohr unter Vakuum abgeschmolzen. Die Bildung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) wird nach dem Auftauen der Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch bestätigt. Daneben können *cis,cis*-[Ir(μ-F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**) und mindestens zwei weitere organometallische Verbindungen auf Basis des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums identifiziert werden (Σ≤10%). Aus einer gesättigten Lösung von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> wurden für die

---



Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von *cis,cis*-[Ir( $\mu$ -F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**) in Form gelber Kristalle erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten des kationischen Teils von *cis,cis*-[Ir( $\mu$ -F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**29**) sind in *Abschnitt 7.4.26* zu finden.

Analytische Daten für *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][AsF<sub>6</sub>] (**28**):



**28**

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 263 K):  $\delta$  = 2.21 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.22 ppm (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplungskonstante wurde mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 263 K)  $\delta$  = -36.8 (tdd, <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub> = 14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 11 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 8 Hz 2F; SF<sub>2</sub>), -65.7 (br, 6F, AsF<sub>6</sub>), -334.8 (dt, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 157 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 32 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 11 Hz, 1F, IrF), -336.6 ppm (dt, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 157 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 37 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 8 Hz, 1F, IrF).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 263 K):  $\delta$  = 24.6 ppm (ddt, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 37 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 32 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P,F</sub> = 14 Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2064 [s,  $\nu$ (C≡O)], 758 [m,  $\nu$ (SF<sub>2</sub>)], 692 [vs,  $\nu$ (AsF<sub>6</sub>)], 675 [vs,  $\nu$ (AsF<sub>6</sub>)], 581 cm<sup>-1</sup> [br m,  $\nu$ (IrF<sub>2</sub>)].

#### 7.4.25 Umsetzung von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) mit XeF<sub>2</sub>

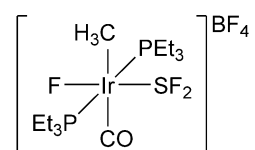
In einem PFA-Rohr, welches sich in einem Young-NMR-Rohr befindet, wird XeF<sub>2</sub> (15 mg, 0.09 mmol) vorgelegt und auf 233 K gekühlt. Anschließend wird eine gekühlte Lösung von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**, 38 mg, 0.08 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub> (0.5 mL) über eine Teflon-Kanüle zugegeben und das Young-NMR-Rohr verschlossen. Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren bei 298 K zeigen, neben

unbekannten organometallischen Verbindungen (mindestens drei Spezies), die Bildung der Iridiumkomplexe *mer,trans*-[Ir(F)<sub>3</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und *cis,trans*-[IrCl(F)<sub>2</sub>(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], sowie CH<sub>2</sub>ClF-*d*<sub>2</sub>.<sup>[17a,63c,168]</sup>

#### 7.4.26 Umsetzung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) mit AsF<sub>5</sub> oder BF<sub>3</sub>

Eine Lösung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(PEt)<sub>2</sub>] (**8**, 27 mg, 0.06 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> wird, wie zuvor beschrieben, mit SF<sub>4</sub> (0.06 mmol) versetzt und die vollständige Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie bei 243 K bestätigt. Das PFA-Rohr wird unter Schutzgasatmosphäre bei 243 K geöffnet und im Argon-Gegenstrom an eine Edelstahlapparatur transferiert. Nach Entgasen der Probe bei 77 K werden äquimolare Mengen AsF<sub>5</sub> bzw. BF<sub>3</sub> (0.06 mmol) einkondensiert und das PFA-Rohr unter Vakuum abgeschmolzen. Die Bildung von *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt)<sub>2</sub>][A] [A = BF<sub>4</sub> (**30**), AsF<sub>6</sub> (**31**)] wird nach dem Auftauen der Reaktionsmischung anhand der <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren bestätigt. Mit fortlaufender Reaktionszeit wird unter anderem die Bildung von *cis,cis*-[Ir(μ-F)(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[A]<sub>2</sub> [A = BF<sub>4</sub> (**32**), AsF<sub>6</sub> (**29**)] beobachtet.

Analytische Daten für *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt)<sub>2</sub>][BF<sub>4</sub>] (**30**):



**30**

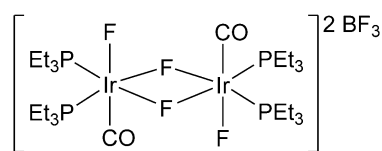
<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 243 K): δ = 2.17 (mq, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.15 (mt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.01 ppm (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 6.9 Hz, 3H; Ir-CH<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>- und <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub>-Kopplungskonstanten wurden mittels eines <sup>1</sup>H {<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt. Die Zuordnung der <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub>-Kopplungskonstante erfolgte durch die Entkopplung des Resonanzsignals bei δ = -375.9 ppm in der <sup>19</sup>F-Domäne.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ , 243 K):  $\delta = -17.5$  (td,  $^3J_{\text{F,P}} = 14$  Hz,  $^3J_{\text{F,F}} = 8$  Hz, 2F;  $\text{SF}_2$ ),  $-151.7$  (br s, 4F;  $\text{BF}_4$ ),  $-375.9$  ppm (ttq,  $^2J_{\text{F,P}} = 36$  Hz,  $^3J_{\text{F,F}} = 8$  Hz,  $^3J_{\text{F,H}} = 8$  Hz, 1F;  $\text{IrF}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ , 243 K):  $\delta = 0.6$  ppm (dt,  $^2J_{\text{P,F}} = 37$  Hz,  $^3J_{\text{P,F}} = 14$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ , 243 K)  $\delta = 167.7$  (m,  $\text{IrCO}$ ),  $14.2$  (vt,  $N = |^1J_{\text{C,P}} + ^3J_{\text{C,P}}| = 17$  Hz;  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ),  $7.1$  (s;  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ),  $-6.1$  ppm (m,  $\text{IrCH}_3$ ). Die Zuordnung der Resonanzsignale erfolgte durch die Aufnahmen von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-, sowie HMQC-NMR-Spektren.

Analytische Daten für *cis,cis*- $[\text{Ir}(\mu\text{-F})(\text{F})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]_2[\text{BF}_3]_2$  (**32**):



**32**

$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ , 243 K):  $\delta = -152.3$  (br s;  $\text{BF}_4$ ),  $-247.2$  (triplet-artig,  $\Delta\nu_{1/2} = 222$  Hz, 1F;  $\text{IrF}$ ),  $-306.3$  ppm (m, 1F;  $\text{IrF}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ , 293 K):  $\delta = 12.0$  ppm (m,  $\Delta\nu_{1/2} = 300$  Hz).

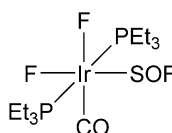
Die Simulationen der NMR-spektroskopischen Signale von *cis,cis*- $[\text{Ir}(\mu\text{-F})(\text{F})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]_2[\text{BF}_3]_2$  (**32**) sind in *Abschnitt 5.1* zu finden.

#### 7.4.27 Darstellung von *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{F})_2(\text{SOF})(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$ (**33**)

Eine Lösung von *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**16**, 0.09 mmol) in Toluol- $d_8$  wird, wie zuvor beschrieben, in Gegenwart von CsF (410 mg, 2.7 mmol) oder  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.9 mmol) vorbereitet und die vollständige Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie bei 243 K bestätigt. Anschließend wird das PFA-Rohr in einem Young-NMR-Rohr platziert und unter Schutzgasatmosphäre bei 243 K geöffnet. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  (2  $\mu\text{L}$ , 0.11 mmol) wird das NMR-Rohr verschlossen und

die Probe bei Raumtemperatur vermessen. Der Komplex *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**) konnte anhand der aufgenommenen <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-, sowie <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-Spektren identifiziert werden. Im weiteren Reaktionsverlauf wird ein unselektiver Zerfall von *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**) beobachtet, wobei die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Daten auf die Bildung von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**), SPet<sub>3</sub> und F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> hinweisen.<sup>[13b,130,178,204]</sup> Die analytischen Daten von *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) sind in *Abschnitt 7.4.5* zu finden.

Ausgewählte analytische Daten für *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**33**):



**33**

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = 2.06-1.73 (m, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.96 ppm (m, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K)  $\delta$  = 0.7 (br m, 1F, SOF), -318.3 (dt, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 140 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 32.4 Hz, 1F, IrF), -337.6 ppm (dm, <sup>2</sup>J<sub>F,F</sub> = 140 Hz, 1F, IrF).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 298 K):  $\delta$  = 13.1 (P<sub>a</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pa,Pb</sub> = 342 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 32 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 28 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 5 Hz), 9.7 ppm (P<sub>b</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pa,Pb</sub> = 342 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 34 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 29 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 11 Hz). Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums bestimmt (vgl. *Abschnitt 5.2, Abbildung 50*).

#### 7.4.28 Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit H<sub>2</sub>O

Eine Lösung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**, 0.10 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> wird, wie zuvor beschrieben, präpariert und die vollständige Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie bei 243 K bestätigt. Anschließend wird das PFA-Rohr

in einem Young-NMR-Rohr platziert und unter Schutzgasatmosphäre bei 243 K geöffnet. Nach Zugabe von H<sub>2</sub>O (2.2 µL, 0.12 mmol) wird das Young-NMR-Rohr verschlossen und die Probe, ausgehend von 243 K, vermessen. Das Produkt konnte anhand der aufgenommenen <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-, sowie <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-Spektren beschrieben, und als [*trans*-{Rh(F)(SOF)(CO)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} {F(HF)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>}] (**34**, x = 0, 1; y ≥ 1, z ≥ 0) oder *trans*-[Rh{F(HF)<sub>z</sub>(OH)(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**35**, z ≥ 0) identifiziert werden. Im weiteren Reaktionsverlauf wird ein unselektiver Zerfall des Produkts beobachtet, wobei die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Daten auf die Bildung von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**), SPet<sub>3</sub> und F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> hinweisen.<sup>[13b,130,178,204]</sup> Die analytischen Daten des Bifluoridokomplexes **37** sind in *Abschnitt 7.4.30* zu finden.

Analytische Daten des Produkts der Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O:

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 243 K) δ = 22.8 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>F,Pb</sub> = 15 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,Pa</sub> = 9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9 Hz, 1F; SOF), -178.7 (br, HF), -324.8 ppm (br dtd, <sup>1</sup>J<sub>Rh,F</sub> = 100 Hz, <sup>2</sup>J<sub>F,P</sub> = 19 Hz, <sup>3</sup>J<sub>F,F</sub> = 9 Hz, 1F, RhF).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub>, 243 K): δ = 37.5 (P<sub>a</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pa,Pb</sub> = 342 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 19 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pa,F</sub> = 9 Hz), 32.3 ppm (P<sub>b</sub>, <sup>2</sup>J<sub>Pa,Pb</sub> = 342 Hz, <sup>2</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 19 Hz, <sup>3</sup>J<sub>Pb,F</sub> = 15 Hz) ppm. Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums bestimmt (vgl. *Abschnitt 5.2, Abbildung 52*)

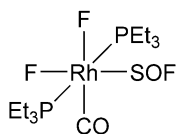
#### 7.4.29 Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit H<sub>2</sub>O in Gegenwart von CsF oder Et<sub>3</sub>N

Eine Lösung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**, 0.07 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-d<sub>2</sub> wird, wie zuvor beschrieben, in Gegenwart von CsF (60 mg, 0.4 mmol) oder Et<sub>3</sub>N (0.14 mmol) vorbereitet und die vollständige Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie bei 243 K bestätigt. Anschließend wird das PFA-Rohr in einem Young-NMR-Rohr platziert und unter Schutzgasatmosphäre bei 243 K geöffnet.

Nach Zugabe von H<sub>2</sub>O (1.3 µL, 0.07 mmol) wird das Young-NMR-Rohr verschlossen und die Probe, ausgehend von 243 K, vermessen. Das Produkt konnte anhand der aufgenommenen <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-, sowie <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-Spektren beschrieben, und als [*trans*-{Rh(F)(SOF)(CO)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} {F(HF)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>}] (**34**, x = 0, 1; y ≥ 1, z ≥ 0) oder *trans*-[Rh{F(HF)<sub>z</sub>(OH)(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] (**35**, z ≥ 0) identifiziert werden. Im weiteren Reaktionsverlauf wird ein unselektiver Zerfall des Produkts beobachtet, wobei die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Daten auf die Bildung von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**), SPet<sub>3</sub> und F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> hinweisen.<sup>[13b,130,178,204]</sup> Die analytischen Daten des Produkts sind in *Abschnitt 7.4.28* und die Daten den Bifluoridokomplex **37** in *Abschnitt 7.4.31* zu finden.

#### 7.4.30 Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) mit TBAF·3H<sub>2</sub>O

Eine Lösung von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**, 0.07 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> wird, wie zuvor beschrieben, vorbereitet und die vollständige Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie bei 243 K bestätigt. Anschließend wird das PFA-Rohr in einem Young-NMR-Rohr platziert und unter Schutzgasatmosphäre bei 243 K geöffnet. Nach Zugabe von TBAF·3H<sub>2</sub>O (8.2 mg, 0.07 mmol) wird das Young-NMR-Rohr verschlossen und die Probe, ausgehend von 203 K, vermessen. Der Komplex *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**) konnte anhand der aufgenommenen <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-, sowie <sup>19</sup>F, <sup>19</sup>F-COSY-Spektren identifiziert werden. Im weiteren Reaktionsverlauf wird ein unselektiver Zerfall von **36** beobachtet, wobei die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopischen Daten auf die Bildung von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**), SPet<sub>3</sub> und F<sub>2</sub>PEt<sub>3</sub> hinweisen.<sup>[13b,130,178,204]</sup> Die analytischen Daten für den Bifluoridokomplex **37** sind in *Abschnitt 7.4.31* zu finden.

Analytische Daten für *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SOF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**36**)**36**

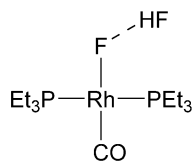
<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 243 K)  $\delta$  = 5.4 (dddd, <sup>3</sup>*J*<sub>F,Pb</sub> = <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 12 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>F,Pa</sub> = <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 6 Hz, 1F; SOF), -328.4 (br ddddd, <sup>2</sup>*J*<sub>F,P</sub> = 112 Hz <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,F</sub> = 106 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>F,Pa</sub> = <sup>2</sup>*J*<sub>F,Pb</sub> = 22 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 12 oder 6 Hz, 1F, RhF), -331.5 ppm (dddd, <sup>2</sup>*J*<sub>F,P</sub> = 112 Hz <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,F</sub> = 67 Hz <sup>2</sup>*J*<sub>F,Pa</sub> = <sup>2</sup>*J*<sub>F,Pb</sub> = 21 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>F,F</sub> = 6 oder 12 Hz, 1F, RhF).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub>, 243 K):  $\delta$  = 36.3 (P<sub>a</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>Pa,Pb</sub> = 386 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 22 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 22 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>Pa,F</sub> = 6 Hz), 30.6 ppm (P<sub>b</sub>, <sup>2</sup>*J*<sub>Pa,Pb</sub> = 386 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Pb,F</sub> = 21 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>Pb,F</sub> = 21 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>Pb,F</sub> = 12 Hz) ppm. Sowohl die chemische Verschiebung, als auch die Beträge der Kopplungskonstanten wurden durch Simulation des <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums bestimmt (vgl. Abschnitt 5.2, Abbildung 51)

**7.4.31 Darstellung von *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**)**

Eine Lösung von *trans*-[Rh(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (60 mg, 0.15 mmol) in Toluol wird über eine Teflon Kanüle in ein, mit Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogenfluorid)] (38 mg) beladenes PFA-Rohr, welches auf eine NS14 Kernschliffverbindung aufgeschmolzen wurde, überführt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mittels Filtration vom Polymer getrennt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**) als gelbes Öl. Ausbeute: 49 mg (0.12 mmol, 78%)

Analytische Daten für *trans*-[Rh(FHF)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**37**):



**37**

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 203 K):  $\delta$  = 12.16 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>F,H</sub> = 413 Hz, *J*<sub>F,H</sub> = 42 Hz; FHF), 1.57 (mq, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 12H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.04 ppm (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub> = 15.6 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 18H; P(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); die <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub>- und <sup>3</sup>*J*<sub>H,P</sub>-Kopplungskonstanten wurden mittels eines <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrums bestimmt.

<sup>19</sup>F-NMR (282.4 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 203 K)  $\delta$  = -180.5 (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>F,H</sub> = 412 Hz, *J*<sub>F,F</sub> = 97 Hz, 1F; FHF), -278.3 ppm (dddt, *J*<sub>F,F</sub> = 97 Hz, *J*<sub>F,H</sub> = 42 Hz, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,F</sub> = 43 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>P,F</sub> = 18 Hz, 1F; RhF); die Kopplungskonstanten wurde mittels eines <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums zugeordnet.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, Toluol-*d*<sub>8</sub>, 203 K):  $\delta$  = 25.5 ppm (dd, <sup>1</sup>*J*<sub>Rh,P</sub> = 121 Hz, <sup>2</sup>*J*<sub>P,F</sub> = 18 Hz).

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2735 [br, *v*<sub>as</sub>(FHF)], 1949 [vs, *v*(C≡O)], 1825 [br,  $\delta$ (FHF)], 451 cm<sup>-1</sup> [br, *v*(Rh-F)].

#### 7.4.31 Umsetzung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) mit H<sub>2</sub>O

Eine Lösung von *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**, 0.04 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-*d*<sub>2</sub> wird, wie zuvor beschrieben, in Gegenwart von CsF (275 mg, 1.8 mmol) präpariert und die vollständige Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie bei 243 K bestätigt. Anschließend wird das PFA-Rohr in einem Young-NMR-Rohr platziert und unter Schutzgasatmosphäre bei 243 K geöffnet. Nach Zugabe von H<sub>2</sub>O (0.8  $\mu$ L, 0.04 mmol) wird das NMR-Rohr verschlossen und die Reaktion zwischen 243 K und Raumtemperatur NMR-spektroskopisch verfolgt. Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-, sowie der IR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten zeigen die Bildung von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**). Die analytischen Daten von *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**) sind in *Abschnitt 7.4.10* zu finden. Daneben zeigen



die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren die Bildung von  $\text{SOF}_2$  [ $^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ , 263 K):  $\delta = 74.0$  ppm].

### 7.4.32 Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F) $_2$ (SF $_3$ )(CO)(PEt $_3$ ) $_2$ ] (**15**) mit EtOH

Eine Lösung von *cis,trans*-[Rh(F) $_2$ (SF $_3$ )(CO)(PEt) $_2$ ] (**15**, 0.07 mmol) in Toluol- $d_8$  wird, wie zuvor beschrieben, präpariert und die vollständige Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie bei 243 K bestätigt. Anschließend wird das PFA-Rohr unter Schutzgasatmosphäre bei 203 K geöffnet, Ethanol (6.8  $\mu\text{L}$ , 0.88 mmol) mit einer Spritze zugegeben und das PFA-Rohr im Vakuum bei 77 K abgeschmolzen. Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung, ausgehend von 203 K, werden in *Abschnitt 5.3.1* diskutiert.

Analytische Daten für EtOSF $_3$  (**38**):

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz, Toluol- $d_8$ , 243 K):  $\delta = 70.4$  (d,  $^2J_{\text{F,F}} = 68$  Hz, 2F), 28.9 ppm (t,  $^2J_{\text{F,F}} = 68$  Hz, F).

### 7.4.33 Umsetzung von *cis,trans*-[Rh(F) $_2$ (SF $_3$ )(CO)(PEt $_3$ ) $_2$ ] (**15**) mit Morpholin

Eine Lösung von *cis,trans*-[Rh(F) $_2$ (SF $_3$ )(CO)(PEt) $_2$ ] (**15**, 0.07 mmol) in Toluol- $d_8$  wird, wie zuvor beschrieben, präpariert und die vollständige Umsetzung mittels NMR-Spektroskopie bei 243 K bestätigt. Anschließend wird das PFA-Rohr unter Schutzgasatmosphäre bei 183 K geöffnet und Morpholin (6.8  $\mu\text{L}$ , 0.88 mmol) mit einer Spritze zugegeben. Die Mischung wird auf 77 K gekühlt und das PFA-Rohr im Vakuum abgeschmolzen. Innerhalb von 30 min wird die Bildung von  $[(\text{OC}_4\text{H}_8\text{N})_3\text{S}][\text{A}]$  in Form eines farblosen Feststoffs beobachtet und konnte anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, sowie LIFDI-TOF-Massenspektrometrie identifiziert werden. Anhand der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren, ausgehend von 203 K, zeigt die Bildung von  $[\text{OC}_4\text{H}_8\text{NSF}_3]^{[49a]}$ ,  $[(\text{OC}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{SF}_2]$ , sowie HF und einer unbekannten organometallischen Verbindung *cis,trans*-[Rh(F) $_2$ (L)(CO)(PEt) $_2$ ] (L

= unbekannt). Die analytischen Daten für  $[(OC_4H_8N)_2SF_2]$  und den kationischen Teil von  $[(OC_4H_8N)_3S][A]$  sind in *Abschnitt 7.4.36* zu finden. Die Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten von *cis,trans*- $[Rh(F)_2(L)(CO)(PEt)_2]$  (L = unbekannt) ist in *Abschnitt 5.3.2* zu finden.

NMR Daten der Reaktionsmischung:

$^{19}F$ -NMR (282.4 MHz, Toluol- $d_8$ , 243 K)  $\delta$  = -44.5 (br), -301.8 (ddm,  $|^1J_{Rh,F} + ^2J_{F,F}|$  = 149 Hz, 1F, RhF), -352.2 ppm (ddm,  $|^1J_{Rh,F} + ^2J_{F,F}|$  = 194 Hz, 1F, RhF)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- $d_8$ , 243 K):  $\delta$  = 23.8 ppm (dddm,  $^1J_{Rh,P}$  = 91 Hz,  $^2J_{P,F}$  = 25 Hz,  $^2J_{P,F}$  = 15 Hz,  $J_{P,X}$  = 17 Hz)

### 7.4.34 Umsetzung von *mer,trans*- $[Rh(F)_3(CO)(PEt_3)_2]$ mit Morpholin

Eine Lösung von *mer,trans*- $[Rh(F)_3(CO)(PEt_3)_2]$  in  $CH_2Cl_2-d_2$  wird, wie zuvor beschrieben, präpariert und die vollständige Umsetzung anhand der  $^{31}P\{^1H\}$ - und  $^{19}F$ -NMR-Spektren bei 273 K bestätigt. Anschließend wird Morpholin bei 243 K mit einer Spritze zugegeben und die Mischung, ausgehend von 243 K, NMR-spektroskopisch untersucht. Aus dem resultierenden Gemisch von mindestens 15 Rhodium-Phosphankomplexen konnte keines der Produkte identifiziert werden.

### 7.4.35 Umsetzung von *mer,trans*- $[Rh(F)_3(CO)(PEt_3)_2]$ mit $BF_3$ in Gegenwart von Morpholin oder Toluol

Eine Lösung von *mer*- $[Rh(F)_3(CO)(PEt_3)_2]$  in  $CH_2Cl_2-d_2$  wird, wie zuvor beschrieben, präpariert und die vollständige Umsetzung anhand der  $^{31}P\{^1H\}$ - und  $^{19}F$ -NMR-Spektren bei 273 K bestätigt. Anschließend wird Morpholin (12  $\mu$ L, 0.14 mmol) bzw. Toluol (13  $\mu$ L, 0.12 mmol) bei 203 K mit einer Spritze zugegeben, die Mischung bei 77 K im Vakuum entgast und  $BF_3$  einkondensiert. Die Reaktionsmischung wird, ausgehend von 243 K, NMR-spektroskopisch untersucht. Aus dem resultierenden Gemisch von mindestens 20 Rhodium-Phosphankomplexen konnte keines der Produkte identifiziert werden.

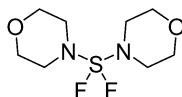
---

### 7.4.36 Umsetzung von Morpholinoschwefeltrifluorid mit Morpholin

Die Durchführung erfolgt basierend auf der Synthesevorschrift von Markovskii *et al.*<sup>[52b]</sup> Morpholinoschwefeltrifluorid (100 mg, 0.57 mmol) wird in einem PFA-Rohr, welches auf eine NS14 Kernschliffverbindung aufgeschmolzen wurde, in Toluol (3 mL) gelöst und auf 243 K gekühlt. Unter starkem Rühren wird eine Lösung von *N*-(Trimethylsilyl)morpholin (91 mg, 0.57 mmol) in Toluol (3 mL) über einen Zeitraum von 20 min zugetropft. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Man erhält  $[(OC_4H_8N)_2SF_2]$  als farblosen Feststoff. Ausbeute: 135 mg (0.56 mmol, 98%)

Aus gesättigten Lösungen von  $[(OC_4H_8N)_2SF_2]$  in  $CH_2Cl_2-d_2$  wurde  $[(OC_4H_8N)_3S][SO_3F]$  (**41**) in Form farbloser Kristalle erhalten.

Ergänzende analytische Daten für  $[(OC_4H_8N)_2SF_2]$ :<sup>[52b]</sup>

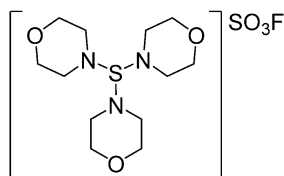


$^1H$ -NMR (300.1 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  = 3.35 (m, 2H;  $OCH_2$ ), 2.95 ppm (m, 2H;  $NCH_2$ ).

$^{19}F$ -NMR (282.4 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  = 7.8 ppm (br s).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  = 66.8 (s,  $OCH_2$ ), 47.0 ppm ( $NCH_2$ ). Die Zuordnung der Resonanzsignale erfolgte durch die Aufnahmen von  $^1H$ ,  $^{13}C$ -HMBC-, sowie HMQC-NMR-Spektren.

Ausgewählte analytische Daten für  $[(OC_4H_8N)_3S][SO_3F]$  (**41**):



**41**

$^1H$ -NMR (300.1 MHz, MeCN- $d_3$ ):  $\delta$  = 3.75 (m, 2H;  $OCH_2$ ), 3.30 ppm (m, 2H;  $NCH_2$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz,  $\text{MeCN-}d_3$ ):  $\delta = 36.7$  ppm (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{MeCN-}d_3$ ):  $\delta = 66.8$  (s,  $\text{OCH}_2$ ), 44.5 ppm ( $\text{NCH}_2$ ). Die Zuordnung der Resonanzsignale erfolgte durch die Aufnahmen von  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMBC-, sowie HMQC-NMR-Spektren.

### 7.4.37 Umsetzung von $\text{SF}_4$ mit $\text{BF}_3$

In ein PFA-Rohr werden bei 77 K erst 0.4 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ , anschließend  $\text{SF}_4$  (0.1 mmol) und  $\text{BF}_3$  (0.1 mmol) einkondensiert. Das PFA-Rohr wird bei 77 K im Vakuum abgeschmolzen und auf 243 K temperiert. Es wird die Bildung von  $[\text{SF}_3][\text{BF}_4]$  als farbloser Feststoff beobachtet.

Ergänzende analytische Daten für  $[\text{SF}_3][\text{BF}_4]$ :

$^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$ ):  $\delta = 32.7$  (br,  $\text{SF}_3$ ), -149.2 ppm (br,  $\text{BF}_4$ ).

### 7.4.38 Umsetzung von $\text{SF}_4$ mit $\text{NaOEt}$

Ein PFA-Rohr wird mit  $\text{NaOEt}$  (6.8 mg, 0.1 mmol) beladen und anschließend 0.3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-}d_2$  bzw. Toluol- $d_8$  und  $\text{SF}_4$  (0.1 mmol) einkondensiert und das PFA-Rohr im Vakuum verschlossen. Die Reaktionsmischung wird zwischen 203 K und 298 K NMR-spektroskopisch untersucht. Anhand der NMR-spektroskopischen Daten kann die Bildung von  $\text{EtOSF}_3$  (**38**),  $\text{EtOSO}^{\text{F}^{186}}$ ,  $\text{EtF}^{\text{F}^{185}}$  und eines weiteren unbekannten Schwefelfluorids beobachtet werden. Die NMR-spektroskopischen Daten für  $\text{EtOSF}_3$  (**38**) sind in *Abschnitt 7.4.32* zu finden.

### 7.4.39 Umsetzung von $\text{SF}_4$ mit $\text{EtOR}$ ( $\text{R} = \text{H}$ , $\text{SiMe}_3$ )

Ein PFA-Rohr wird mit  $\text{EtOR}$  ( $\text{R} = \text{H}$ , 9.2 mg, 0.2 mmol;  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ; 14.2 mg, 0.1 mmol) beladen und anschließend 0.3 ml Toluol- $d_8$  und äquimolare Mengen  $\text{SF}_4$  einkondensiert und das PFA-Rohr im Vakuum verschlossen. Die Reaktionsmischung wird bei 203 K gelagert und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

## 8 Anhang

### 8.1 Übersicht der nummerierten Verbindungen

<i>trans</i> -[Rh(F)(CO)(PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1
<i>trans</i> -[Rh(F)(CO)(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2
<i>trans</i> -[Rh(F)(CO)(PtBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3
<i>trans</i> -[Ir(F)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	4
<i>trans</i> -[Ir(F)(CO)(PiPr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	5
<i>trans</i> -[Ir(F)(CO)(PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	6
<i>trans</i> -[Ir(F)(CO)(PtBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	7
<i>trans</i> -[Ir(CH <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	8
<i>trans</i> -[Rh(Cl)(CN <i>t</i> Bu)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	9
[{Rh(μ-Cl)(CN <i>t</i> Bu)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	10
<i>trans</i> -[Rh(F)(CN <i>t</i> Bu)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	11
<i>trans</i> -[Rh(Cl)(CS)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	12
<i>trans</i> -[Rh(I)(CS)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	13
<i>trans</i> -[Rh(F)(CS)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	14
<i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	15
<i>cis,trans</i> -[Ir(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	16
<i>trans</i> -[Rh(Cl)(F)(SF <sub>3</sub> )(CN <i>t</i> Bu)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	17
<i>trans</i> -[Rh(Cl)(F)(SF <sub>3</sub> )(CS)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	18
<i>trans</i> -[Ir(CH <sub>3</sub> )(F)(SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	19
<i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CS)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	20
<i>cis,trans</i> -[Rh <sup>III</sup> (F) <sub>2</sub> (X)(CS)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	21
<i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CN <i>t</i> Bu)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	22
<i>cis,cis</i> -[Rh(F)(μ-F)(CN <i>t</i> Bu)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [SiF <sub>5</sub> ] <sub>2</sub>	23
<i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SF <sub>2</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	24
<i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SF <sub>2</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][AsF <sub>6</sub> ]	25
<i>cis,cis</i> -[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	26
<i>cis,cis</i> -[Rh(F)(μ-F)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [AsF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	27
<i>cis,trans</i> -[Ir(F) <sub>2</sub> (SF <sub>2</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][AsF <sub>6</sub> ]	28
<i>cis,cis</i> -[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [AsF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	29
<i>trans</i> -[Ir(CH <sub>3</sub> )(F)(SF <sub>2</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	30
<i>trans</i> -[Ir(CH <sub>3</sub> )(F)(SF <sub>2</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][AsF <sub>6</sub> ]	31
<i>cis,cis</i> -[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	32
<i>cis,trans</i> -[Ir(F) <sub>2</sub> (SOF)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	33
[ <i>trans</i> -{Rh(F)(SOF)(CO)(H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } {F(HF) <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>z</sub> }]	34
<i>trans</i> -[Rh{F(HF) <sub>z</sub> (OH)(SOF)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }]	35
<i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SOF)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	36
<i>trans</i> -[Rh(FHF)(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	37
EtOSF <sub>3</sub>	38
[(OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N) <sub>3</sub> S][A]	39
Rhodium(III)-Difluorido-Bisphosphan-Komplex	40
[(OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N) <sub>3</sub> S][SO <sub>3</sub> F]	41

---

**8.2 Abkürzungsverzeichnis**

Å	Ångström
aHF	Fluorwasserstoff (Wasserfrei)
Äq.	Äquivalent
aHF	<i>anhydrous</i> HF
äq	äquatorial
ax	axial
ber.	berechnet
br	breit
bt	2-phenylbenzo[ <i>d</i> ]thiazolyl
cc-pVDZ	<i>correlation-consistent polarized valence-only double-zeta</i>
cc-pVDZ-PP	<i>correlation-consistent polarized valence-only double-zeta pseudo-potential</i>
CN <i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butylisonitril
Cp	Cyclopentadienyl; $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
$\delta$	chemische Verschiebung
DAST	Dimethylaminoschwefeltrifluorid
Deoxo-fluor <sup>TM</sup>	Bis(2-methoxyethyl)aminoschwefeltrifluorid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Et	Ethyl
FEP	Perfluorethylenpropylen
gef.	gefunden
<i>gem</i> -	geminal
h	Stunden
HOMO	Highest occupied molecular orbital
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
<i>J</i>	Betrag der Kopplungskonstante
LIFDI	<i>Liquid injection field desorption/ionization</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Multipllett

---

---

[M <sup>+</sup> ]	Molekülion
Me	Methyl
Mes	Mesityl; 1,3,5-Trimethylphenyl
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
MOST	Morpholinoschwefeltrifluorid
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
NFSI	<i>N</i> -Fluorbenzolsulfonimid
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> , kernmagnetische Resonanz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
<i>o</i> -tol	2-Methylphenyl
Ph	Phenyl
<i>o</i> -DFB	1,2-Difluorbenzol
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett
s	Singulett
T	Temperatur
t	Triplett
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TBAF	Tetra( <i>n</i> -butyl)ammoniumfluorid
TBAT	Tetrabutylammoniumdifluorophylsilikat
TMAF	Tetramethylammoniumfluorid
TOF	<i>Time of flight</i>
Xy	Xylyl

---

### 8.3 Ergänzende NMR-Spektren

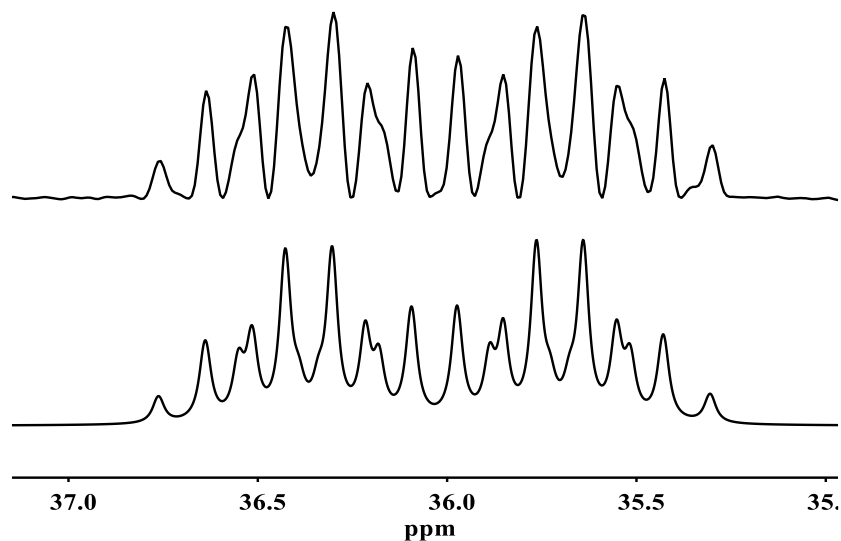


Abbildung 61. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *cis,trans*- $[\text{Rh}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) bei 263 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -9.90 Hz gb: 0.12. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten:  $\delta = 36.030$  ppm,  $^1J_{\text{Rh,P}} = 80.60$  Hz,  $^2J_{\text{P,F}} = 25.80$  Hz,  $^2J_{\text{P,F}} = 25.55$  Hz,  $^3J_{\text{P,F}} = 14.90$  Hz.

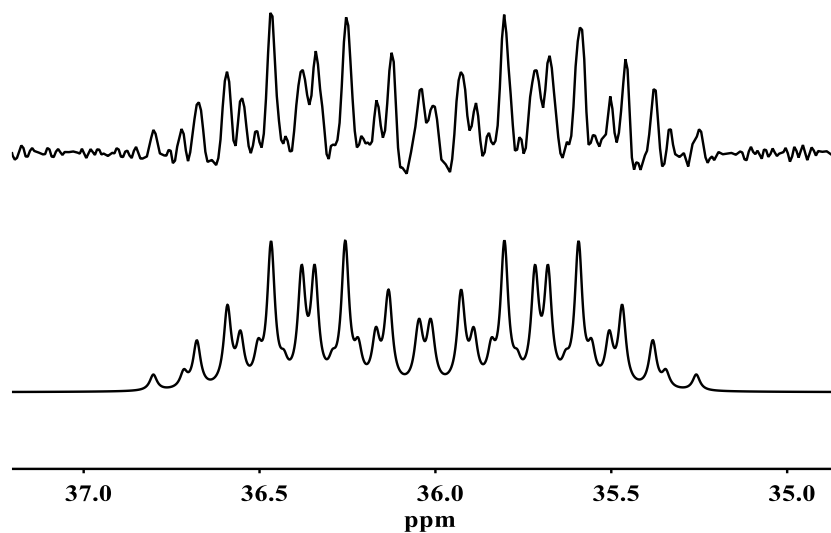


Abbildung 62. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten)  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *cis,trans*- $[\text{Rh}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**15- $^{13}\text{C}$** ) bei 263 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -9.90 Hz gb: 0.12. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten:  $\delta = 36.030$  ppm,  $^1J_{\text{Rh,P}} = 80.60$  Hz,  $^2J_{\text{P,F}} = 25.80$  Hz,  $^2J_{\text{P,F}} = 25.55$  Hz,  $^2J_{\text{P,C}} = 10.49$  Hz,  $^3J_{\text{P,F}} = 14.90$  Hz.



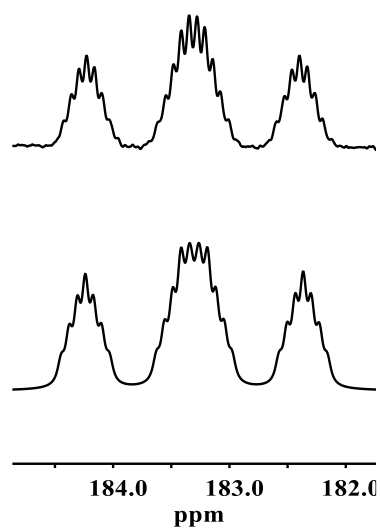


Abbildung 63. Ausschnitt des experimentellen (oben) und simulierten (unten)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *cis,trans*- $[\text{Rh}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(^{13}\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**- $^{13}\text{C}$ ) bei 263 K. Für das experimentelle Spektrum wurden folgende Funktionsparameter verwendet: lb: -1.20 Hz gb: 0.02. Die Simulation lieferte folgende Werte für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten:  $\delta = 183.310$  ppm,  $^1J_{\text{Rh,C}} = 61.43$  Hz,  $^2J_{\text{C,F}} = 79.02$  Hz,  $^2J_{\text{C,P}} = 10.49$  Hz,  $^2J_{\text{C,F}} = 5.10$  Hz,  $^3J_{\text{C,F}} = 5.00$  Hz,  $^3J_{\text{C,F}} = 0.98$  Hz.

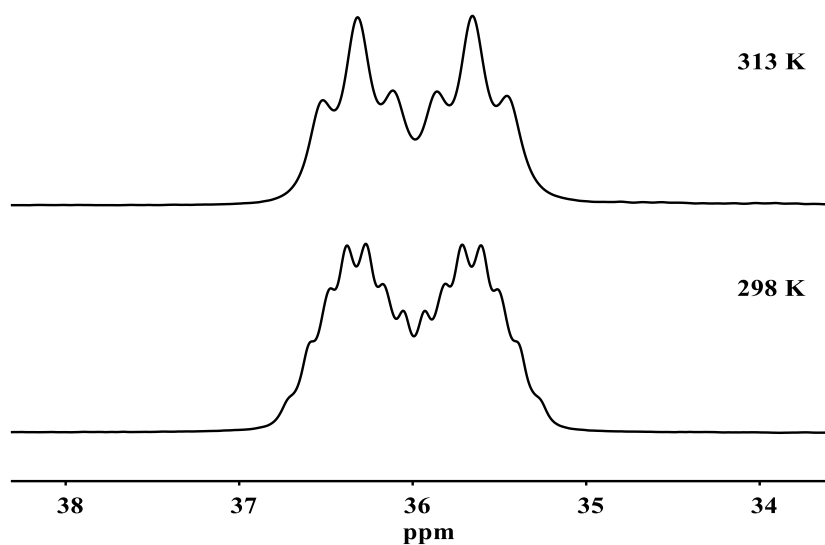


Abbildung 64. Ausschnitte der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121.5 MHz) von *cis,trans*- $[\text{Rh}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) bei 298 K (unten) und 313 K (oben) in Toluol- $d_8$ .

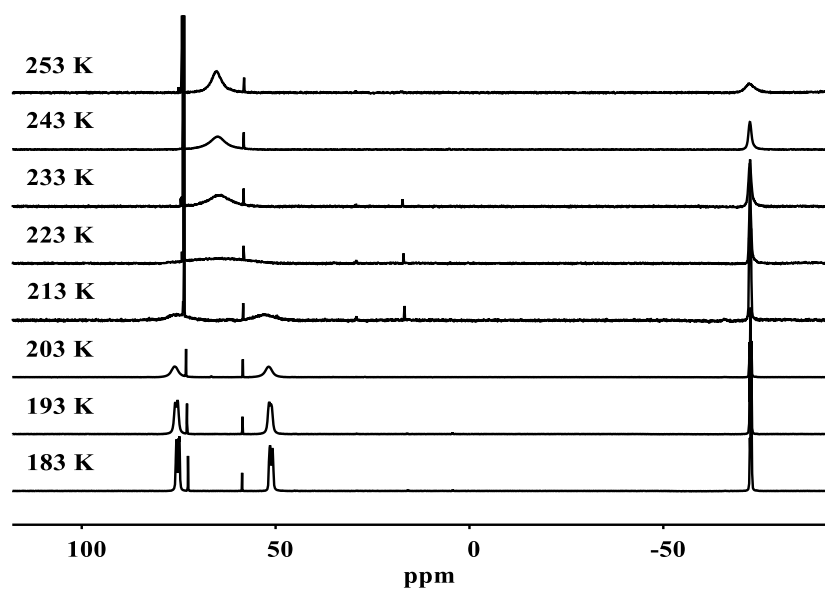


Abbildung 65. Ausschnitte der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (282.4 MHz) von *cis,trans*- $[\text{Rh}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) zwischen 183 K und 253 K in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ . Alle Spektren sind auf das Integral von  $\text{SF}_6$  kalibriert ( $\delta = 58.4$  ppm).

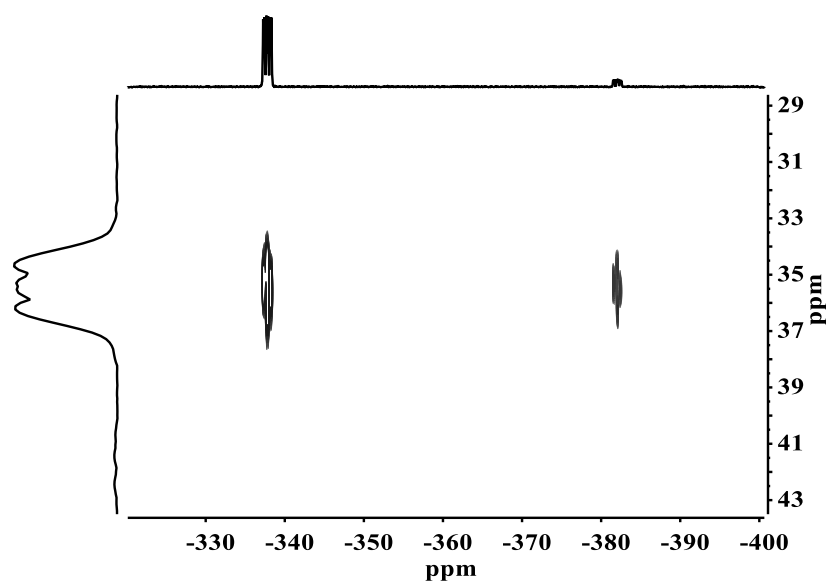


Abbildung 66.  $^{19}\text{F}$ - $^{31}\text{P}$ -HMBC-NMR-Spektrum von *cis,trans*- $[\text{Rh}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) bei 263 K.

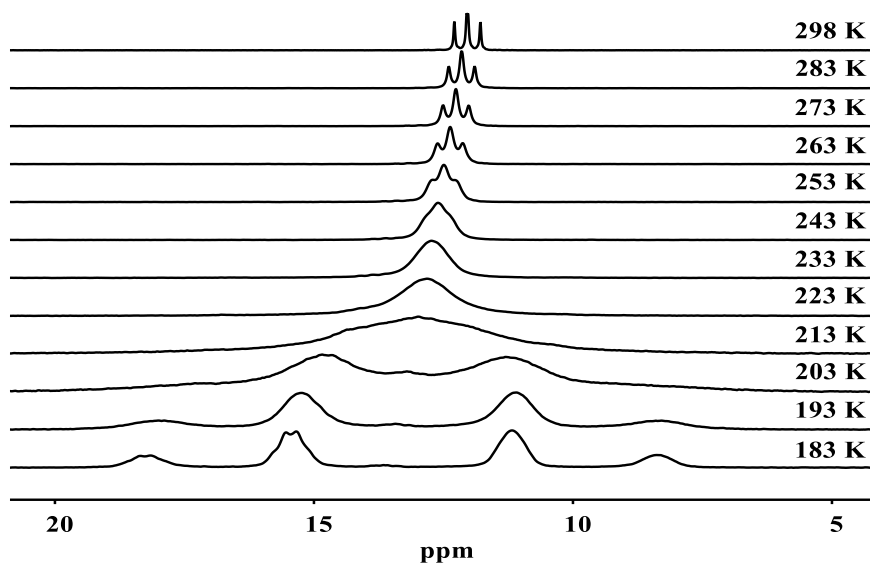


Abbildung 67. Ausschnitte der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121.5 MHz) von *cis,trans*- $[\text{Ir}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**16**) zwischen 183 K und 293 K in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ . Zur besseren Darstellung sind die Ausschnitte zwischen 183 K und 223 K vergrößert dargestellt und die Integrale somit nicht vergleichbar.

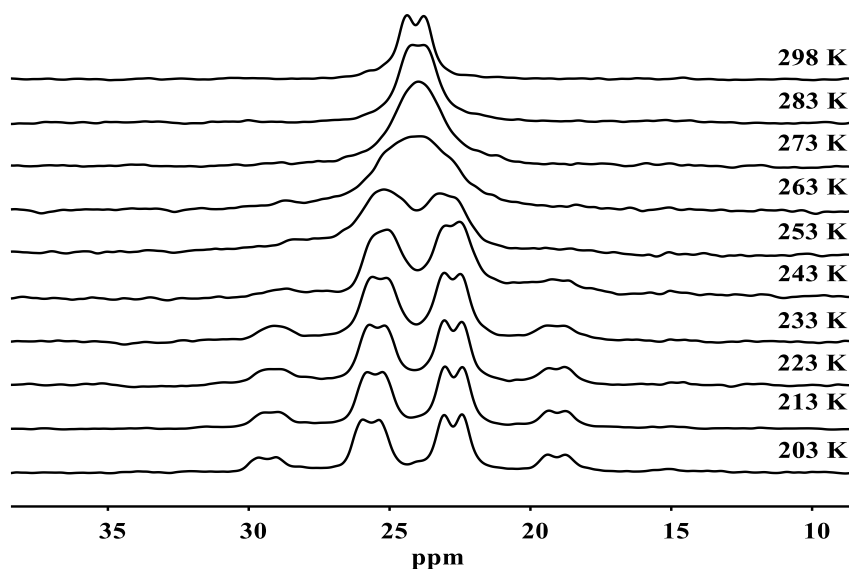


Abbildung 68. Ausschnitte der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121.5 MHz) von *trans*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{F})(\text{SF}_3)(\text{CNtBu})(\text{PEt}_3)_2]$  (**17**) zwischen 203 K und 298 K in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ . Zur besseren Darstellung sind die Ausschnitte zwischen 203 K und 243 K vergrößert dargestellt und die Integrale somit nicht vergleichbar.

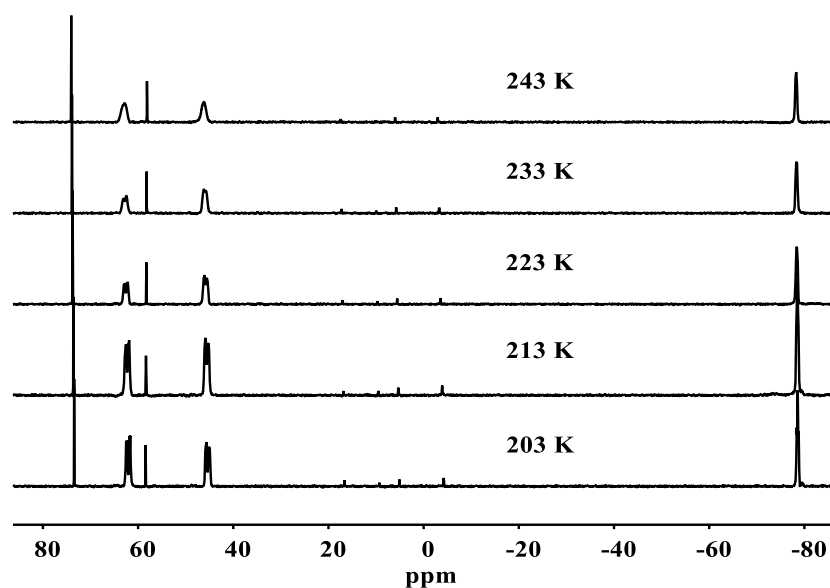


Abbildung 69. Ausschnitte der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (282.4 MHz) von  $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{F})(\text{SF}_3)(\text{CNtBu})(\text{PEt}_3)_2]$  (**17**) zwischen 203 K und 243 K in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ . Alle Spektren sind auf das Integral von  $\text{SF}_6$  kalibriert ( $\delta = 58.4$  ppm).

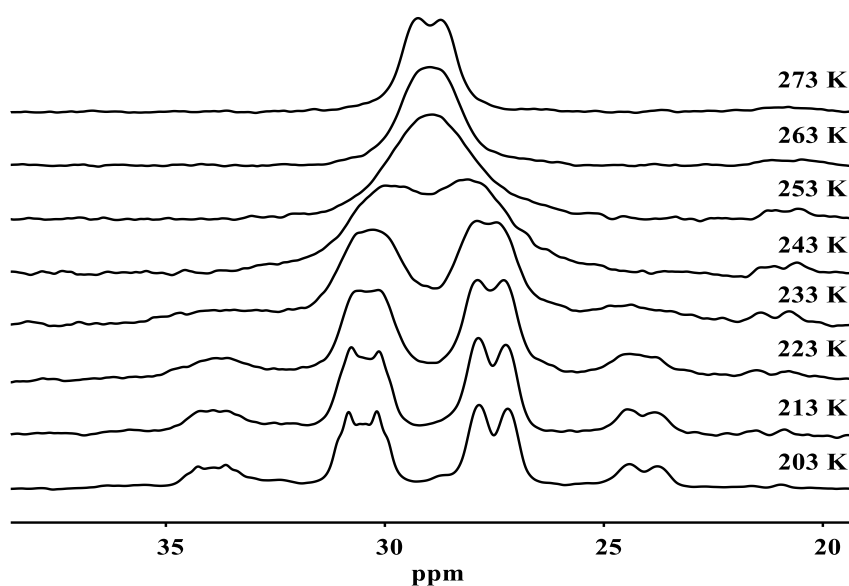


Abbildung 70. Ausschnitte der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121.5 MHz) von  $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{F})(\text{SF}_3)(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$  (**18**) zwischen 203 K und 273 K in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ . Zur besseren Darstellung sind die Ausschnitte zwischen 203 K und 243 K vergrößert dargestellt und die Integrale somit nicht vergleichbar.

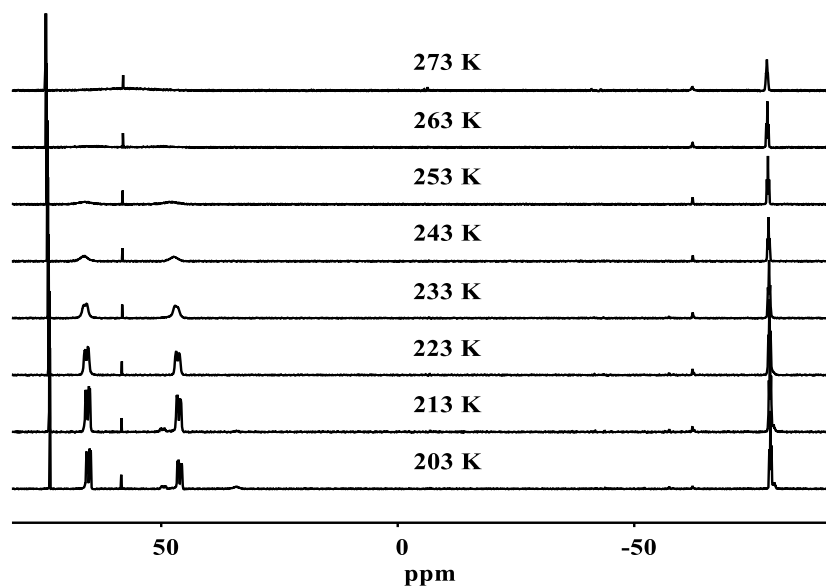


Abbildung 71. Ausschnitte der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (282.4 MHz) von  $\text{trans-}[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{F})(\text{SF}_3)(\text{CS})(\text{PEt}_3)_2]$  (18) zwischen 203 K und 273 K in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2-d_2$ . Alle Spektren sind auf das Integral von  $\text{SF}_6$  kalibriert ( $\delta = 58.4$  ppm).

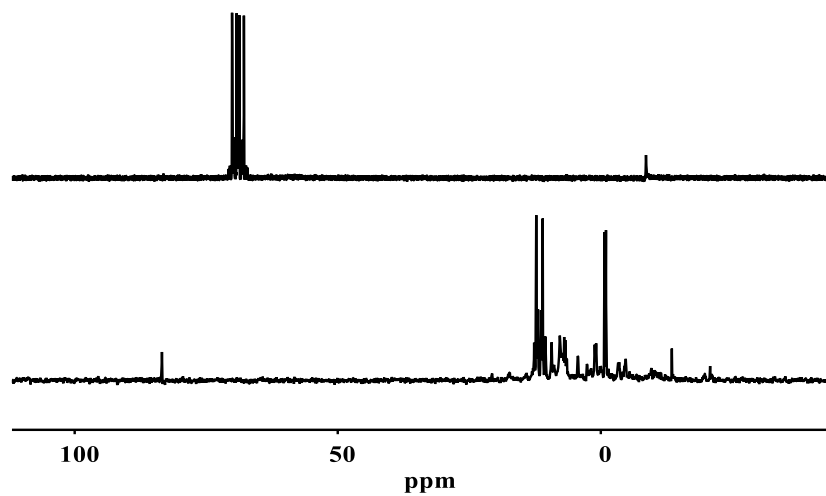


Abbildung 72.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (121.5 MHz) der Umsetzung von  $\text{cis,trans-}[\text{Rh}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (15) mit  $\text{BF}_3$  (oben) und  $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{CH}_3)(\text{F})(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (19) mit  $\text{AsF}_5$  bei 298 K (unten).

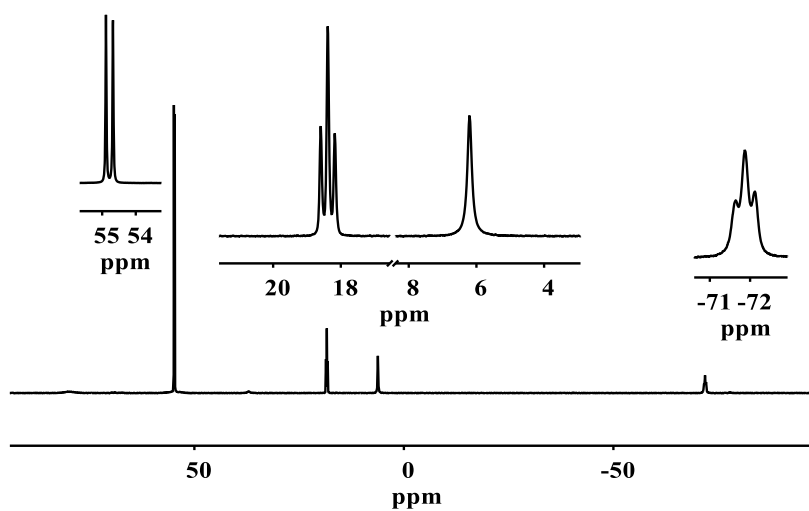


Abbildung 73. Ausschnitt des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums (282.4 MHz) der Umsetzung von *cis,trans*- $[\text{Rh}(\text{F})_2(\text{SF}_3)(\text{CO})(\text{PEt}_3)_2]$  (**15**) mit substöchiometrischen Mengen an Morpholin bei 203 K nach 4 h Reaktionszeit.

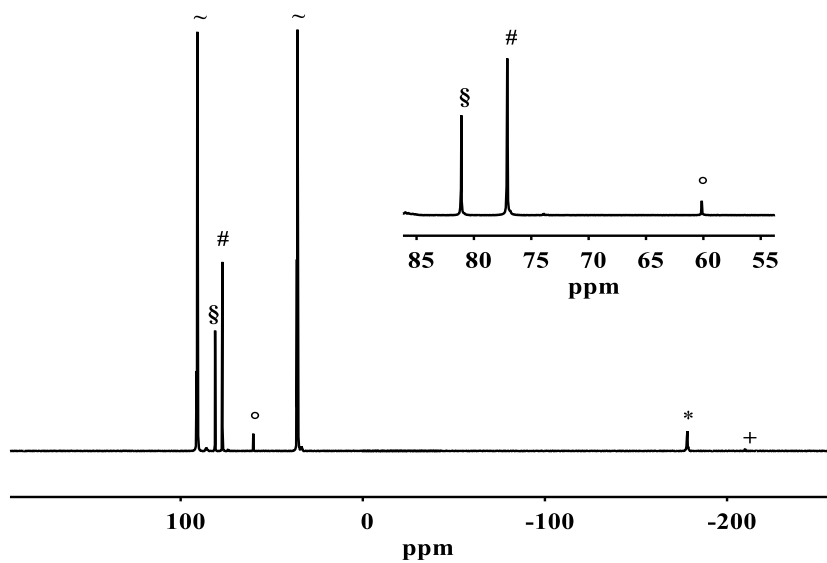


Abbildung 74. Ausschnitt des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums (282.4 MHz) der Umsetzung von EtOH mit  $\text{SF}_4$  nach 24 h bei 203 K. ~ =  $\text{SF}_4$ ; # =  $\text{SOF}_2$ ; ° =  $\text{SF}_6$ ; \* = HF; § = unbekanntes Produkt

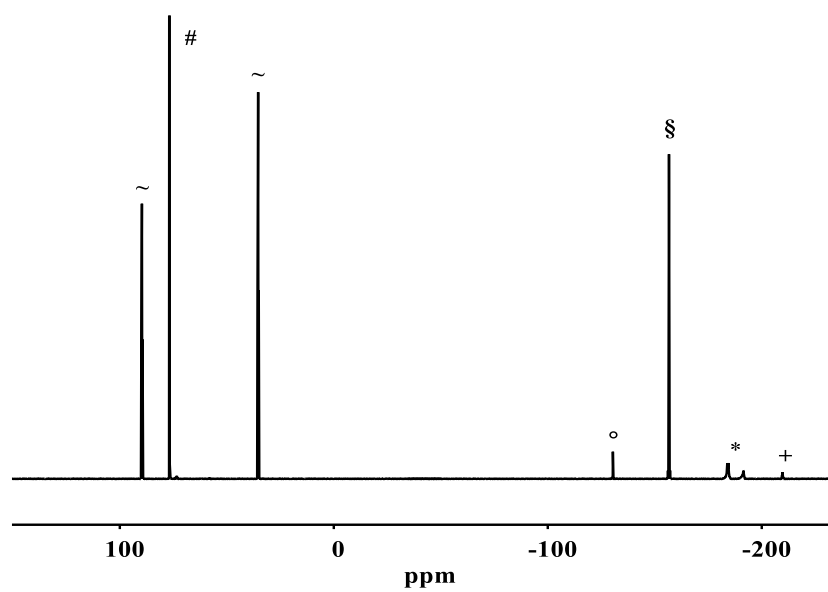


Abbildung 75. Ausschnitt des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums (282.4 MHz) der Umsetzung von  $\text{EtOSiMe}_3$  mit  $\text{SF}_4$  nach 48 h bei 203 K. ~ =  $\text{SF}_4$ ; # =  $\text{SOF}_2$ ; § =  $\text{Me}_3\text{SiF}$ ; \* =  $\text{HF}$ ; + =  $\text{EtF}$ ; ° =  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

## 8.4 Ergänzende Daten aus der Simulation der fluxionalen Prozesse

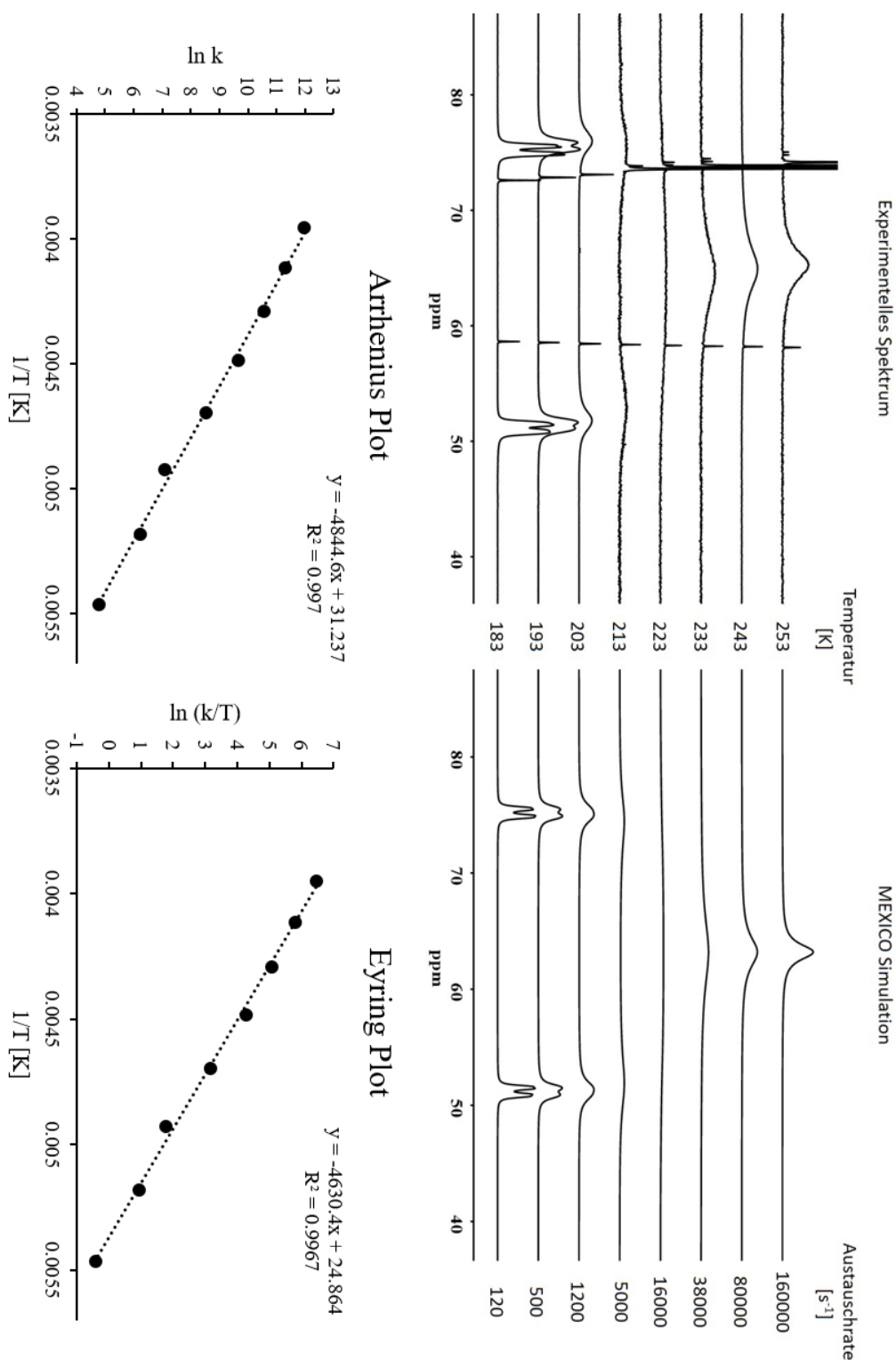


Abbildung 76. Grafische Darstellung der Ergebnisse der Simulation des dynamischen Verhaltens von *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**) auf der NMR-Zeitskala in der <sup>19</sup>F-Domäne und der zugehörigen Arrhenius- und Eyringplots. In beiden Plots ist eine lineare Regression und das zugehörige Bestimmtheitsmaß enthalten.



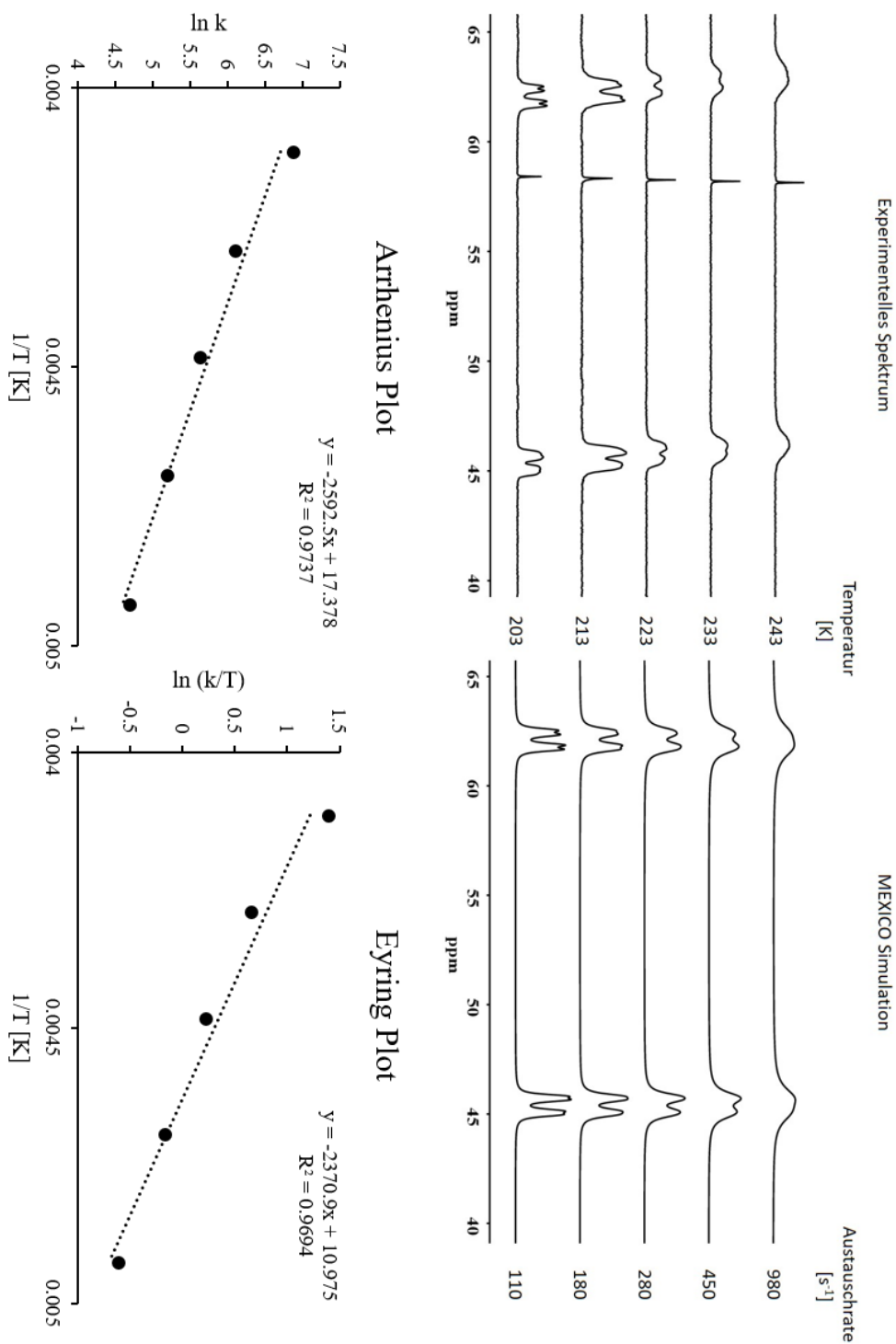


Abbildung 77. Grafische Darstellung der Ergebnisse der Simulation des dynamischen Verhaltens von *cis,trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CNtBu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**17**) auf der NMR-Zeitskala in der <sup>19</sup>F-Domäne und der zugehörigen Arrhenius- und Eyringplots. In beiden Plots ist eine lineare Regression und das zugehörige Bestimmtheitsmaß enthalten.

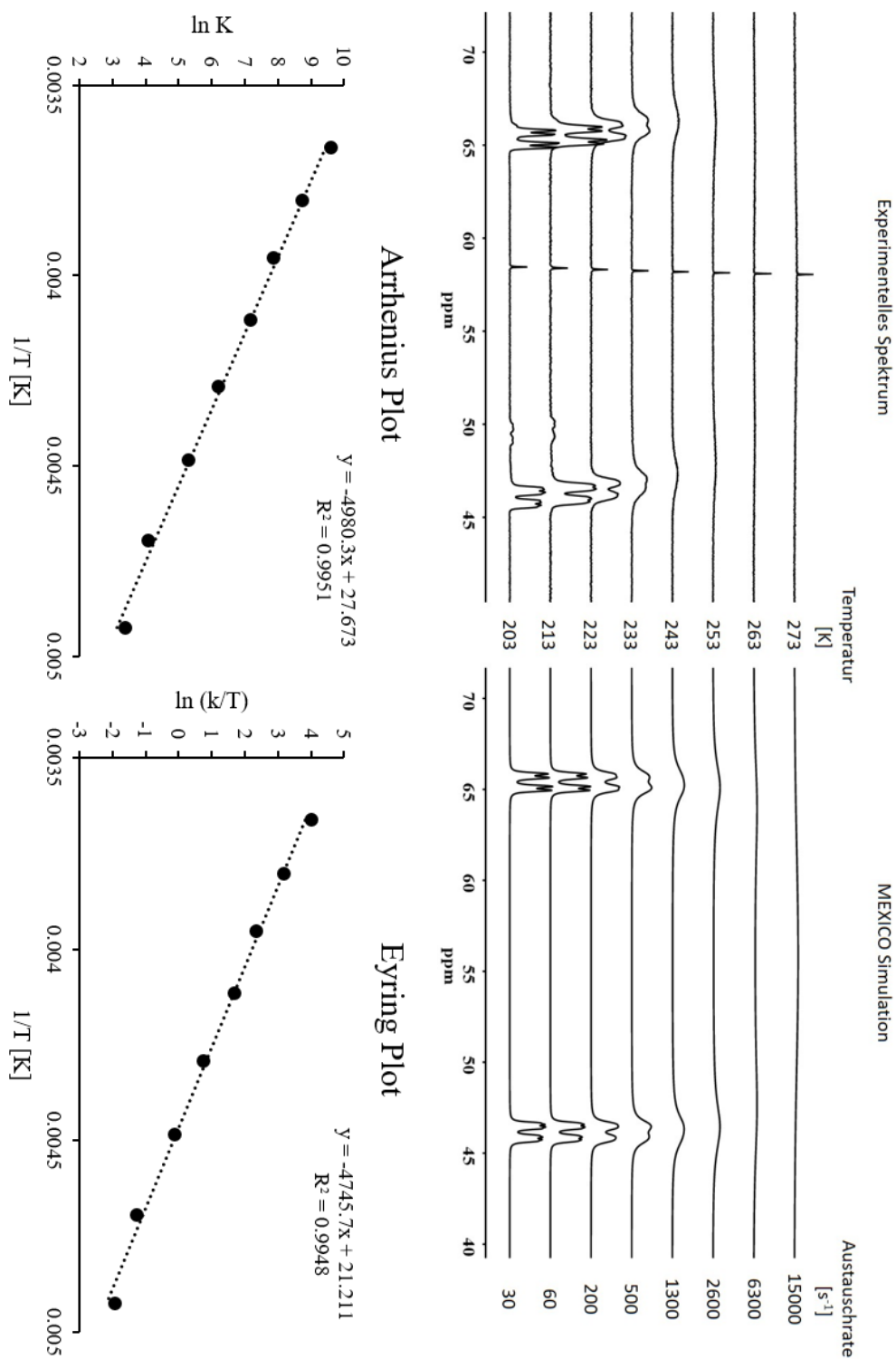


Abbildung 78. Grafische Darstellung der Ergebnisse der Simulation des dynamischen Verhaltens von *cis,trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**) auf der NMR-Zeitskala in der <sup>19</sup>F-Domäne und der zugehörigen Arrhenius- und Eyringplots. In beiden Plots ist eine lineare Regression und das zugehörige Bestimmtheitsmaß enthalten.

Tabelle 23. Werte der Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  und  $\emptyset \Delta G^\ddagger$  für verschiedene  $\lambda^4$ -Trifluorsulfanyl-Komplexe des Rhodiums und Iridiums aus der Bestimmung durch die Eyring-Gleichung. Die Werte für  $\Delta G^\ddagger$  und  $\emptyset \Delta G^\ddagger$  sind in kJ/mol, für T in K und für k in s<sup>-1</sup> angegeben.

Komplex	T	k	$\Delta G^\ddagger$	
<i>cis,trans</i> -[Rh(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> )	183	120	36.8	
	193	500	36.6	
	203	1200	37.1	
	$\emptyset \Delta G^\ddagger = 36.5 \pm 0.5$	213	5000	36.5
	223	16000	36.1	
	233	38000	36.2	
	243	80000	36.3	
	253	160000	36.4	
<i>cis,trans</i> -[Ir(F) <sub>2</sub> (SF <sub>3</sub> )(CO)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> )	183	20	39.5	
	193	150	38.5	
	$\emptyset \Delta G^\ddagger = 38.3 \pm 0.5$	203	750	37.9
	213	1700	38.4	
	223	5000	38.3	
	233	18000	37.6	
	243	37000	37.8	
	253	79000	37.9	
	263	130000	38.4	
<i>trans</i> -[Rh(Cl)(F)(SF <sub>3</sub> )(CN <i>t</i> Bu)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> )	203	110	41.1	
	213	180	42.4	
	$\emptyset \Delta G^\ddagger = 43.4 \pm 1.5$	223	280	43.6
	233	450	44.7	
	243	980	45.2	
<i>trans</i> -[Rh(Cl)(F)(SF <sub>3</sub> )(CS)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> )	203	30	43.3	
	213	60	44.3	
	223	200	44.2	
	$\emptyset \Delta G^\ddagger = 44.5 \pm 0.5$	233	500	44.5
	243	1300	44.6	
	253	2600	45.1	
	263	6300	45.0	
	273	15000	44.8	

## 8.5 Kristallographische Daten und Messparameter

### 8.5.1 *trans*-[Rh(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1)

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> FOP <sub>2</sub> Rh	
Molare Masse	470.37 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Elementarzelle	<i>a</i> = 8.0490(5) Å	$\alpha$ = 100.927(2)°
	<i>b</i> = 8.5937(5) Å	$\beta$ = 93.447(2)°
	<i>c</i> = 17.2676(10) Å	$\gamma$ = 99.148(2)°
Volumen	1152.81(12) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Absorptionskoeffizient	0.892 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	496	
Kristallgröße	0.19 x 0.12 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation	2.413 – 30.604°	
Bereich der hkl-Indizes	-11 ≤ <i>h</i> ≤ +11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	
Gesammelte Reflexe	61473	
Unabhängige Reflexe	7094 [R(int) = 0.0392]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	0.997	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.7461 und 0.6585	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	7094 / 0 / 229	
Goodnes-of-fit für F <sup>2</sup>	1.086	
Finale R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0178, wR2 = 0.0425	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0209, wR2 = 0.0437	
CCDC	1856441	

**8.5.2      *trans*-[Rh(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2)**

Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>66</sub> FOP <sub>2</sub> Rh	
Molare Masse	710.74 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	
Elementarzelle	a = 9.9645(9) Å	α = 90°
	b = 15.8400(15) Å	β = 93.699(3)°
	c = 23.0897(19) Å	γ = 90°
Volumen	3636.8(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Absorptionskoeffizient	0.590 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1520	
Kristallgröße	0.28 x 0.09 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation	2.282 – 26.855°	
Bereich der hkl-Indizes	-12 ≤ h ≤ +12, 0 ≤ k ≤ 20, 0 ≤ l ≤ 29	
Gesammelte Reflexe	7782	
Unabhängige Reflexe	7782 [R(int) = 0.0457]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	0.994	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.7454 und 0.5785	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	7782 / 0 / 379	
Goodnes-of-fit für F <sup>2</sup>	1.047	
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0671	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0709	
CCDC	1856440	

**8.5.3      *trans*-[Ir(F)(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6)**

Summenformel	C <sub>37</sub> H <sub>66</sub> FOP <sub>2</sub> Ir	
Molare Masse	800.03 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Elementarzelle	<i>a</i> = 9.5780(4) Å	$\alpha$ = 65.650(2)°
	<i>b</i> = 10.2127(5) Å	$\beta$ = 71.799(1)°
	<i>c</i> = 10.6469(4) Å	$\gamma$ = 89.718(2)°
Volumen	892.06(7) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Absorptionskoeffizient	3.864 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	412	
Kristallgröße	0.38 x 0.35 x 0.34 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation	2.233 – 29.641°	
Bereich der hkl-Indizes	-13 ≤ <i>h</i> ≤ +13, -14 ≤ <i>k</i> ≤ +14, -14 ≤ <i>l</i> ≤ +14	
Gesammelte Reflexe	37047	
Unabhängige Reflexe	4997 [R(int) = 0.0399]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	0.990	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.2583 und 0.1429	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4997 / 24 / 205	
Goodnes-of-fit für F <sup>2</sup>	1.083	
Finale R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0149, wR2 = 0.0368	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0149, wR2 = 0.0368	
CCDC	1976836	

**8.5.4      *trans*-[Ir(F)(CO)(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7)**

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> FOP <sub>2</sub> Ir	
Molare Masse	643.82 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Elementarzelle	<i>a</i> = 14.6330(6) Å	$\alpha$ = 79.4330(10)°
	<i>b</i> = 16.8369(6) Å	$\beta$ = 78.887(2)°
	<i>c</i> = 17.6665(7) Å	$\gamma$ = 88.573(2)°
Volumen	4198.3(3) Å <sup>3</sup>	
Z	6	
Absorptionskoeffizient	4.906 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1968	
Kristallgröße	0.41 x 0.27 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation	2.191 – 30.588°	
Bereich der hkl-Indizes	-20 ≤ <i>h</i> ≤ +20, -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	
Gesammelte Reflexe	25497	
Unabhängige Reflexe	180231 [R(int) = 0.0721]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	0.988	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.2372 und 0.1436	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	25497 / 120 / 890	
Goodnes-of-fit für F <sup>2</sup>	1.016	
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0550	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0634, wR2 = 0.0615	
CCDC	1976842	

**8.5.5      *trans*-[Rh(Cl)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (9)**

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>39</sub> ClNP <sub>2</sub> Rh	
Molare Masse	457.79 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	
Elementarzelle	a = 10.4921(7)	α = 90°
	b = 20.7313(12)	β = 97.728(2)°
	c = 10.6756(7)	γ = 90°
Volumen	2301.0(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Absorptionskoeffizient	0.996 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	960	
Kristallgröße	0.57 x 0.56 x 0.52 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation	2.738 – 25.113°	
Bereich der hkl-Indizes	-12 ≤ h ≤ +12, -24 ≤ k ≤ 24, -12 ≤ l ≤ 12	
Gesammelte Reflexe	32688	
Unabhängige Reflexe	4082 [R(int) = 0.0275]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.113°	0.993	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.7452 und 0.6614	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	4082 / 15 / 239	
Goodnes-of-fit für F <sup>2</sup>	1.118	
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0180, wR2 = 0.0421	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0198, wR2 = 0.0427	



**8.5.6      [ $\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CNtBu})(\text{PEt}_3)\}_2$ ] (10)**

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$	
Molare Masse	679.28 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/n$	
Elementarzelle	$a = 12.4504(8)$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.6439(10)$	$\beta = 104.667(2)^\circ$
	$c = 13.6946(9)$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	3075.26 Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Absorptionskoeffizient	1.363 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1392	
Kristallgröße	0.55 x 0.52 x 0.48 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation	2.258 – 28.325°	
Bereich der hkl-Indizes	$-16 \leq h \leq +16, -24 \leq k \leq 24, -18 \leq l \leq 18$	
Gesammelte Reflexe	96731	
Unabhängige Reflexe	7653 [R(int) = 0.0551]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	0.998	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.7457 und 0.5768	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	7653 / 0 / 283	
Goodnes-of-fit für F <sup>2</sup>	1.097	
Finale R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0266, wR2 = 0.514	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0377, wR2 = 0.558	

**8.5.7      *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (12)**

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> ClP <sub>2</sub> RhS	
Molare Masse	418.73 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>Pc</i>	
Elementarzelle	a = 7.5184(5)	α = 90°
	b = 11.44770(7)	β = 104.684(2)°
	c = 11.4697(7)	γ = 90°
Volumen	957.38(10) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Absorptionskoeffizient	1.293 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	432	
Kristallgröße	0.300 x 0.256 x 0.202 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation	2.258 – 28.325°	
Bereich der hkl-Indizes	-9 ≤ h ≤ +9, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	
Gesammelte Reflexe	26333	
Unabhängige Reflexe	3930 [R(int) = 0.0299]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	0.992	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.4908 und 0.4081	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinst-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	3930 / 2 / 170	
Goodnes-of-fit für F <sup>2</sup>	1.090	
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0184, wR2 = 0.0444	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0189, wR2 = 0.0442	

**8.5.8**      *cis,cis*-[Ir(F)( $\mu$ -F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**28**)

Summenformel	C <sub>27</sub> H <sub>62</sub> As <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>16</sub> Ir <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	
Molare Masse	1451.78 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	
Elementarzelle	a = 13.5283(16) Å	$\alpha$ = 89.533(6)°
	b = 14.6431(18) Å	$\beta$ = 68.408(5)°
	c = 14.7714(17) Å	$\gamma$ = 76.842(5)°
Volumen	2640.1(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Absorptionskoeffizient	6.581 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1396	
Kristallgröße	0.45 x 0.21 x 0.19 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation	2.446 – 25.443°	
Bereich der hkl-Indizes	-16 ≤ h ≤ +16, -17 ≤ k ≤ +17, -17 ≤ l ≤ +17	
Gesammelte Reflexe	54515	
Unabhängige Reflexe	9363 [R(int) = 0.0702]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.000°	0.997	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.3760 und 0.1275	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	9363 / 403 / 510	
Goodnes-of-fit für F <sup>2</sup>	1.098	
Finale R Indizes [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0563, wR2 = 0.1336	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0708, wR2 = 0.1430	

**8.5.9**      *cis,cis*-[Rh(F)( $\mu$ -F)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SiF<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (**23**)

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>39</sub> F <sub>7</sub> NRhP <sub>4</sub> Si	
Molare Masse	583.43 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Elementarzelle	a = 25.8180(18) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.1452(9) Å	$\beta = 94.289(3)^\circ$
	c = 18.7243(14) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	6336.9(8) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Absorptionskoeffizient	0.722 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2400	
Kristallgröße	0.61 x 0.07 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation	2.597 – 25.031°	
Bereich der hkl-Indizes	-30 ≤ h ≤ +30, -15 ≤ k ≤ +15, -22 ≤ l ≤ +22	
Gesammelte Reflexe	64999	
Unabhängige Reflexe	5587 [R(int) = 0.1537]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.031°	0.997	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.7452 und 0.5314	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	5587 / 0 / 272	
Goodnes-of-fit für F <sup>2</sup>	1.031	
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1138	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0963, wR2 = 0.1356	

**8.5.10 [(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>3</sub>S][SO<sub>3</sub>F] (41)**

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	
Molare Masse	389.46 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	
Elementarzelle	a = 10.0117(5) Å	α = 90°
	b = 12.3050(6) Å	β = 97.719(2)°
	c = 14.1028(6) Å	γ = 90°
Volumen	1721.64(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Absorptionskoeffizient	0.354 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	824	
Kristallgröße	0.28 x 0.24 x 0.17 mm <sup>3</sup>	
Bereich der Datenakkumulation	2.053 – 25.077°	
Bereich der hkl-Indizes	-11 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ +14, 0 ≤ l ≤ +16	
Gesammelte Reflexe	3570	
Unabhängige Reflexe	3570 [R(int) = 0.0663]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.077°	0.995	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.745160 und 0.679925	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinst-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	3570 / 0 / 221	
Goodnes-of-fit für F <sup>2</sup>	1.062	
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1330	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0537, wR2 = 0.1355	

## 8.6 Optimierte karthesische Koordinaten

### 8.6.1 *trans*-[Ir(F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4)

Energie		-2273.780429					
Ir	0.0571	-0.00609	-0.05524	H	3.08784	-1.43396	-1.41723
F	-0.09424	1.59734	1.16003	H	5.18389	0.77988	-0.95594
C	0.16671	-1.44814	-1.13342	H	5.3853	-0.61642	-2.00622
O	0.23523	-2.38351	-1.82254	H	5.26881	-0.83842	-0.26643
P	2.36235	0.18275	0.18591	H	3.33667	-2.67639	0.73295
P	-2.2712	0.09472	-0.06332	H	1.74839	-2.44584	1.45616
C	2.88785	1.91649	0.50095	H	3.16205	-2.71431	2.48367
C	2.5673	2.85566	-0.65955	H	4.1024	-0.48639	1.74988
C	3.37238	-0.39569	-1.24381	H	2.53014	-0.29442	2.50907
C	4.88594	-0.25776	-1.10551	H	-3.08811	-2.46527	1.40791
C	3.04124	-0.71932	1.64391	H	-2.98798	-1.88729	3.06727
C	2.80886	-2.22693	1.57461	H	-1.55144	-1.87481	2.03478
C	-2.83305	1.81652	-0.42921	H	-2.51909	0.43694	2.2673
C	-4.18998	2.26938	0.10898	H	-4.04506	-0.13061	1.59806
C	-3.13151	-1.03031	-1.2424	H	-5.03284	-1.80179	-1.92197
C	-4.65787	-1.03411	-1.24393	H	-5.06208	-0.07921	-1.5754
C	-2.96755	-0.29673	1.59599	H	-5.06391	-1.24434	-0.25453
C	-2.62892	-1.71475	2.05234	H	-2.74426	-2.02705	-1.02712
H	2.84052	3.88065	-0.4075	H	-2.74175	-0.77165	-2.2282
H	1.50132	2.83225	-0.8799	H	-4.38604	3.29779	-0.1976
H	3.10965	2.58229	-1.56557	H	-4.20984	2.24647	1.19761
H	3.95082	1.93151	0.74763	H	-5.01265	1.6551	-0.2523
H	2.32824	2.22005	1.38537	H	-2.78411	1.92125	-1.51494
H	3.00542	0.15853	-2.10813	H	-2.03804	2.43855	-0.01786

### 8.6.2 *trans*-[Ir(F)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5)

Energie		-2509.582066					
Ir	-0.04716	0.03048	-0.07082	H	-1.61124	2.17752	1.82031
F	-0.00565	-1.94179	0.3169	H	-3.15612	2.47215	2.62312
C	-0.01457	1.80169	-0.39745	H	-4.13578	0.47503	1.58331
O	0.06078	2.94825	-0.5917	H	3.30377	-1.33682	2.56149
P	-2.39687	-0.13479	0.0066	H	2.83039	-2.97862	2.14381
P	2.30279	-0.0002	-0.07019	H	1.61464	-1.70607	2.15575
C	-2.92136	-1.92402	0.02579	H	2.2661	-2.32742	-0.1244
C	-2.52047	-2.61771	-1.27864	H	4.91503	2.0825	1.81449
C	-3.42629	0.62374	-1.37009	H	5.17865	0.97735	0.47135
C	-4.82337	1.08867	-0.94771	H	4.69205	0.35668	2.04425
C	-3.04984	0.57298	1.60079	H	2.96264	2.22078	0.34219
C	-2.68883	2.05465	1.72934	H	4.46659	0.97643	-3.11331
C	2.86648	0.36244	-1.81613	H	5.024	-0.02093	-1.77787

## 8. Anhang

C	4.32257	0.76423	-2.0517	H	4.58881	1.66558	-1.50321
C	3.07025	1.3412	0.98416	H	2.24661	1.22907	-2.05695
C	4.55082	1.17128	1.33574	H	1.37334	-1.01815	-2.58447
C	2.93976	-1.67489	0.43285	H	3.00788	-1.68392	-2.56796
C	2.65196	-1.92616	1.9168	H	2.56382	-0.48771	-3.78018
C	-4.39073	-2.17911	0.35881	H	2.64043	2.48283	2.76527
C	-2.69257	1.73014	-2.1279	H	2.32462	0.7586	2.94639
C	-2.49542	-0.21551	2.78983	H	1.20238	1.75416	2.03174
C	4.38225	-2.03058	0.0716	H	5.1071	-1.39702	0.5781
C	2.25394	1.59786	2.2559	H	4.56893	-1.9701	-0.99782
C	2.42516	-0.77864	-2.73761	H	4.57884	-3.06055	0.37747
H	-2.69044	-3.69183	-1.18455	H	-1.40522	-0.20328	2.77834
H	-1.46691	-2.4615	-1.49324	H	-2.81838	-1.25506	2.78689
H	-3.11648	-2.26955	-2.12405	H	-2.83363	0.2378	3.72352
H	-2.28985	-2.34178	0.80902	H	-5.04784	-1.84135	-0.44268
H	-3.54742	-0.21396	-2.05908	H	-4.70613	-1.69546	1.2823
H	-5.38715	0.31807	-0.42785	H	-4.55499	-3.25194	0.47798
H	-5.39211	1.37389	-1.83477	H	-3.29582	2.05182	-2.97938
H	-4.77419	1.96355	-0.30071	H	-1.72919	1.38661	-2.49708
H	-3.0164	2.64483	0.8753				

### 8.6.3 *trans*-[Rh(Cl)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (12)

Energie		-2164.728935					
Rh	0,07348	0,07315	0,06986	H	-2,55287	-1,89678	1,53486
Cl	-0,01137	-2,34072	0,20844	H	-4,57563	0,3666	2,23393
C	0,09568	1,84155	-0,11929	H	-4,46309	-1,21271	3,03233
S	0,11235	3,41219	-0,33531	H	-5,01295	-1,11257	1,34704
P	-2,28673	-0,04518	0,04961	H	-5,06451	-1,16002	-1,07266
P	2,43595	-0,01235	0,09137	H	-4,18307	-2,54173	-0,37556
C	-3,18758	1,5754	-0,0867	H	-4,41015	-2,42939	-2,13007
C	-4,64828	1,57261	-0,54323	H	-2,8843	-0,42871	-2,24373
C	-2,84989	-0,84115	1,6347	H	-2,0656	-1,81861	-1,51621
C	-4,30693	-0,68914	2,07495	H	2,57351	-2,31807	-1,89146
C	-2,88118	-1,09655	-1,36521	H	2,88915	-1,43547	-3,4101
C	-4,21205	-1,83804	-1,22119	H	1,36923	-1,17953	-2,49945
C	3,26171	1,52845	0,71511	H	2,92354	0,75567	-2,12272
C	4,7886	1,53953	0,79501	H	4,20447	-0,34195	-1,5729
C	3,15514	-1,39886	1,10429	H	4,81342	-2,77319	1,35118
C	4,49293	-1,98669	0,64877	H	5,29671	-1,23757	0,59987
C	3,11196	-0,21024	-1,62525	H	4,40811	-2,45348	-0,34427
C	2,45139	-1,35103	-2,40258	H	2,37782	-2,17612	1,11664
H	-5,03032	2,60576	-0,58341	H	3,22147	-1,00155	2,13156
H	-5,30241	1,00207	0,13029	H	5,14573	2,5304	1,11921
H	-4,7513	1,14809	-1,55356	H	5,25359	1,32472	-0,1799
H	-2,58251	2,17945	-0,77976	H	5,16536	0,80147	1,51913
H	-3,07443	2,05953	0,89826	H	2,81472	1,71801	1,70494

## 8. Anhang

H	-2,17771	-0,41925	2,39905	H	2,89592	2,33814	0,06423
---	----------	----------	---------	---	---------	---------	---------

### 8.6.4 *trans*-[Rh(I)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (13)

Energie		-2000.314164					
Rh	0,0534	0,37636	-0,01315	H	-2,72044	-1,56509	1,35221
I	0,04043	-2,38155	0,02708	H	-4,61506	0,7988	2,06912
C	0,0528	2,14056	0,24401	H	-4,60301	-0,79983	2,83597
S	0,05427	3,68539	0,59688	H	-5,12348	-0,63598	1,14656
P	-2,312	0,30218	-0,08873	H	-5,12461	-0,68443	-1,22614
P	2,41196	0,29552	0,05139	H	-4,26974	-2,11764	-0,60242
C	-3,1375	1,96637	-0,20727	H	-4,51914	-1,92339	-2,34704
C	-4,58978	2,03921	-0,68415	H	-2,94734	0,04814	-2,39131
C	-2,95309	-0,49484	1,4674	H	-2,15593	-1,40012	-1,75903
C	-4,40484	-0,2671	1,89156	H	3,36538	1,90132	-2,3956
C	-2,94562	-0,66491	-1,54917	H	3,49234	3,51558	-1,65985
C	-4,29297	-1,37756	-1,4166	H	1,9198	2,68169	-1,71641
C	2,96148	-0,26436	1,73366	H	2,94773	2,57333	0,60163
C	4,45306	-0,48086	1,99301	H	4,3713	1,75103	-0,06643
C	3,17326	-0,84872	-1,20504	H	4,97027	-1,43917	-2,26128
C	4,66373	-0,68887	-1,51446	H	5,29429	-0,83099	-0,6259
C	3,28989	1,90757	-0,20624	H	4,89675	0,30184	-1,93321
C	2,99975	2,53434	-1,57185	H	2,57154	-0,71257	-2,11767
H	-4,92093	3,0901	-0,7143	H	2,93654	-1,86277	-0,84978
H	-5,27982	1,49251	-0,02722	H	4,62234	-0,70257	3,05915
H	-4,7002	1,63412	-1,70157	H	5,05556	0,40613	1,74145
H	-2,49395	2,55093	-0,8825	H	4,84334	-1,33262	1,41665
H	-3,01709	2,4306	0,78566	H	2,38876	-1,18631	1,92051
H	-2,268	-0,1305	2,24967	H	2,54807	0,49705	2,41685

### 8.6.5 *cis,trans*-[Rh(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (15)

Energie		-2278.948452					
Rh	-0,01442	0,17743	0,017	H	-2,04904	0,68984	2,67208
F	0,10774	-0,43374	1,90289	H	-3,29319	-1,53599	-0,60969
S	-0,05929	-2,04781	-0,66046	H	-3,29468	-0,22893	-1,77599
F	-1,06978	-2,06704	-1,98409	H	-5,29447	-0,47267	0,57583
F	-1,49108	-2,43422	0,30298	H	-5,65126	-0,85273	-1,11206
F	1,26787	-1,73868	-1,8643	H	-5,31449	0,81565	-0,64011
F	0,0189	2,06169	0,70983	H	-2,84797	2,25156	-2,05077
C	-0,00843	0,7478	-1,76227	H	-1,40545	2,97343	-1,29971
O	0,03002	1,10132	-2,84933	H	-2,93862	3,8508	-1,30441
P	-2,3725	0,4563	0,33638	H	-3,90956	2,31884	0,35294
P	2,36554	0,11997	0,23803	H	-2,29834	2,76576	0,93893
C	-2,82563	0,16277	2,10982	H	3,67331	2,92976	0,20379
C	-2,91428	-1,29215	2,56982	H	3,15569	3,48869	1,79798



## 8. Anhang

C	-3,55058	-0,48463	-0,74139	H	1,93296	3,07742	0,58207
C	-5,03346	-0,22692	-0,45871	H	2,12116	1,26432	2,30137
C	-2,83599	2,24258	0,14506	H	3,84158	1,06856	1,91638
C	-2,48754	2,85689	-1,21116	H	5,32163	0,76967	-2,10579
C	2,85711	-1,55023	0,88466	H	5,21299	-0,58451	-0,97925
C	4,164	-1,646	1,67816	H	5,22461	1,07841	-0,3671
C	3,3331	0,47695	-1,29923	H	3,00279	1,46841	-1,63014
C	4,85869	0,43204	-1,17184	H	2,97113	-0,24577	-2,0349
C	2,86917	1,36549	1,50957	H	4,34682	-2,69084	1,95256
C	2,91067	2,8025	0,97982	H	4,11152	-1,06901	2,60612
H	-3,24674	-1,31931	3,61394	H	5,02998	-1,29614	1,10963
H	-1,94032	-1,7714	2,49295	H	2,86376	-2,20863	0,01081
H	-3,62774	-1,869	1,97291	H	2,01443	-1,8443	1,51892
H	-3,77484	0,68936	2,27179				

### 8.6.6 *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (16)

Energie	-2273.780429						
Ir	-0,00881	0,15996	0,01943	H	-2,04589	0,75752	2,65315
F	0,11256	-0,4587	1,91747	H	-3,296	-1,61446	-0,44358
S	-0,01635	-2,06286	-0,67633	H	-3,26132	-0,41812	-1,70656
F	-1,05056	-2,16122	-1,92477	H	-5,29709	-0,43789	0,61101
F	-1,37202	-2,49339	0,34505	H	-5,62852	-0,94583	-1,03889
F	1,24031	-1,76529	-1,93044	H	-5,27614	0,74265	-0,69757
F	0,00766	2,023	0,81961	H	-3,35288	2,03073	-2,06119
C	-0,00372	0,74648	-1,73251	H	-1,76374	2,71441	-1,72414
O	0,03637	1,1149	-2,81411	H	-3,20607	3,67423	-1,45351
P	-2,37911	0,43102	0,34228	H	-3,88699	2,28394	0,45209
P	2,38029	0,12505	0,22977	H	-2,20909	2,76522	0,70154
C	-2,81402	0,20445	2,11283	H	3,66655	2,93732	0,08283
C	-2,8869	-1,23281	2,61817	H	3,16869	3,53103	1,66059
C	-3,53577	-0,57781	-0,66347	H	1,9415	3,08911	0,47712
C	-5,01578	-0,28088	-0,42997	H	2,19249	1,3267	2,25719
C	-2,87184	2,1809	0,06578	H	3,8879	1,12949	1,81487
C	-2,79235	2,66858	-1,37726	H	5,28305	0,66522	-2,16678
C	2,90397	-1,50607	0,90647	H	5,17695	-0,63231	-0,98792
C	4,19041	-1,55341	1,72992	H	5,22403	1,04639	-0,44986
C	3,31224	0,43722	-1,3185	H	2,98832	1,41927	-1,66567
C	4,83505	0,37574	-1,21591	H	2,93451	-0,2907	-2,0337
C	2,90396	1,40474	1,43573	H	4,40249	-2,58529	2,01108
C	2,9198	2,82432	0,86872	H	4,09346	-0,9791	2,64968
H	-3,17325	-1,23049	3,67056	H	5,05326	-1,1753	1,18516
H	-1,9253	-1,72303	2,51656	H	2,95645	-2,17319	0,04591
H	-3,62687	-1,81822	2,07292	H	2,06279	-1,83147	1,51812
H	-3,76365	0,7223	2,26383				

## 8. Anhang

### 8.6.7 *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>3</sub>)(CO)(PiPr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Energie		-2509.582066					
Ir	-0,00308	0,02965	-0,08483	H	-5,438	-0,01528	-0,35851
F	0,10555	0,09496	1,91069	H	-2,54945	1,22847	-2,72386
S	0,05873	-2,30358	-0,12445	H	-1,3756	2,35337	-2,03442
F	-1,08531	-2,83669	-1,14578	H	-2,94382	2,93424	-2,57929
F	-1,12856	-2,49546	1,1306	H	-4,08352	1,79	-0,76039
F	1,11596	-2,30038	-1,60334	H	3,48558	3,1466	0,40818
F	0,01503	2,05024	0,02887	H	2,77026	3,43566	1,98505
C	-0,03168	0,01182	-1,9348	H	1,73021	2,99915	0,62631
O	-0,03994	0,01094	-3,07707	H	2,11433	1,11105	2,22751
P	-2,42319	0,35287	0,15764	H	5,07558	1,15837	-2,47247
P	2,44887	0,15563	0,12215	H	5,32009	0,10373	-1,08826
C	-2,8426	0,60872	1,95938	H	4,96827	1,81147	-0,8472
C	-2,63629	-0,63427	2,82802	H	3,02761	-0,19368	-2,11541
C	-3,4963	-1,01998	-0,50404	H	4,80709	-2,80821	0,83178
C	-4,96248	-0,95312	-0,07011	H	5,24791	-1,11417	0,98457
C	-3,00167	1,92754	-0,68158	H	4,90744	-1,8088	-0,6036
C	-2,43186	2,10251	-2,09242	H	2,61376	-2,16258	-0,11526
C	3,11467	-1,52278	0,60561	H	1,58604	-1,60851	2,18776
C	4,61037	-1,80744	0,44227	H	3,22517	-1,45019	2,7877
C	3,22791	0,67836	-1,48698	H	2,68817	-2,98716	2,12378
C	4,73812	0,93974	-1,45756	H	2,63365	1,86241	-3,19449
C	2,8768	1,35444	1,48653	H	2,99403	2,82015	-1,76225
C	2,69587	2,82208	1,08539	H	1,47441	1,97405	-1,86746
C	-4,23813	1,2001	2,24074	H	5,06219	1,34293	1,39195
C	-3,41405	-1,16043	-2,02652	H	4,40762	0,17006	2,53222
C	-2,72074	3,20918	0,11608	H	4,37996	1,88096	2,91822
C	4,26342	1,15817	2,10851	H	-1,65049	3,36969	0,1935
C	2,52855	1,90079	-2,1103	H	-3,13957	3,20174	1,11664
C	2,61679	-1,90539	2,0081	H	-3,16494	4,05098	-0,41901
H	-2,88013	-0,37306	3,86	H	-4,96622	0,40942	2,40193
H	-1,61513	-0,98604	2,78751	H	-4,62647	1,84822	1,46133
H	-3,29845	-1,4467	2,52918	H	-4,18944	1,78477	3,16045
H	-2,08144	1,33658	2,24229	H	-3,85967	-2,11285	-2,31515
H	-3,0454	-1,90246	-0,0552	H	-2,39652	-1,15627	-2,40303
H	-5,08175	-1,08256	1,00048	H	-3,97594	-0,37157	-2,52562
H	-5,51006	-1,75884	-0,56207				

### 8.6.8 *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CN*t*Bu)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (17)

SF <sub>3</sub> <i>trans</i> Cl				SF <sub>3</sub> <i>trans</i> F			
Energie		-2776.635740		Energie		-2776.637008	
Rh	-0,03979	-0,54167	0,18471	Rh	-0,03545	-0,56207	0,20139
F	0,10567	-2,52466	-0,08508	Cl	0,09025	-2,94857	-0,06728
S	-0,05228	-0,28759	-2,1439	S	-0,11016	-0,31383	-2,11151

## 8. Anhang

F	-1,12386	0,95337	-2,45885	F	-1,0429	1,048	-2,40078
F	-1,3915	-1,39963	-2,4012	F	-1,60866	-1,22169	-2,30876
F	1,21568	1,05836	-2,07444	F	1,29253	0,89669	-2,08781
Cl	0,01653	-0,87411	2,56806	F	0,04356	-0,80698	2,19662
C	-0,0456	1,35542	0,36185	C	-0,02744	1,34962	0,3393
N	-0,02322	2,52383	0,38999	N	-0,00998	2,51699	0,31738
P	-2,42854	-0,73448	0,44722	P	-2,40218	-0,65332	0,57098
P	2,34618	-0,76129	0,12085	P	2,35649	-0,69369	0,18615
C	-2,8815	-2,51736	0,62809	C	-3,17737	-2,33413	0,54121
C	-2,82365	-3,35254	-0,65005	C	-3,43705	-2,95892	-0,8274
C	-3,52405	-0,00426	-0,85717	C	-3,44223	0,44996	-0,48901
C	-5,02647	-0,16516	-0,62102	C	-4,93039	0,49141	-0,14083
C	-3,09786	-0,02622	2,02375	C	-2,76647	-0,15227	2,31569
C	-2,86542	1,47097	2,21364	C	-2,2715	1,23531	2,7174
C	2,78678	-1,63542	-1,45779	C	3,00327	-1,50134	-1,35752
C	4,09349	-2,42948	-1,51039	C	4,30026	-2,3033	-1,24245
C	3,27732	0,83344	0,16022	C	3,19568	0,94963	0,3077
C	4,78199	0,76653	-0,1058	C	4,72432	0,94018	0,27004
C	3,01018	-1,8139	1,49246	C	2,9736	-1,68371	1,6211
C	3,40465	-1,05649	2,7626	C	2,93136	-0,94159	2,95957
H	-3,10156	-4,3939	-0,41979	H	-3,92376	-3,93867	-0,69431
H	-1,80906	-3,33268	-1,06253	H	-2,49954	-3,09836	-1,37636
H	-3,52078	-2,97904	-1,41623	H	-4,10152	-2,33389	-1,44429
H	-3,88505	-2,54425	1,08685	H	-4,11317	-2,24125	1,11902
H	-2,16417	-2,89757	1,37183	H	-2,4863	-2,96057	1,12585
H	-3,21137	-0,46952	-1,7988	H	-3,2704	0,107	-1,51749
H	-3,24052	1,05716	-0,93405	H	-2,988	1,45152	-0,42161
H	-5,3092	-1,22353	-0,50734	H	-5,38882	-0,50806	-0,19821
H	-5,58701	0,23359	-1,48174	H	-5,46921	1,14124	-0,84894
H	-5,37153	0,37421	0,27445	H	-5,10894	0,88587	0,87162
H	-3,22108	2,05921	1,35167	H	-2,63221	2,02259	2,03525
H	-1,79735	1,68141	2,35707	H	-1,1742	1,24562	2,72578
H	-3,40293	1,83131	3,10522	H	-2,62478	1,4869	3,73024
H	-4,17367	-0,26556	2,03509	H	-3,85643	-0,24682	2,45307
H	-2,61984	-0,59322	2,83365	H	-2,27657	-0,91644	2,93571
H	4,26856	-0,3947	2,59415	H	3,61561	-0,07775	2,97183
H	3,68797	-1,77608	3,5472	H	3,24651	-1,61998	3,76859
H	2,56654	-0,45976	3,14516	H	1,90817	-0,60225	3,166
H	2,20994	-2,54119	1,69351	H	2,33009	-2,57571	1,64316
H	3,87543	-2,36506	1,09487	H	3,99776	-2,01247	1,38508
H	5,23619	1,76255	0,02235	H	5,11685	1,9606	0,40984
H	4,99032	0,44116	-1,13589	H	5,09969	0,57389	-0,69723
H	5,29855	0,07573	0,57852	H	5,15497	0,30813	1,06225
H	3,06276	1,27319	1,14757	H	2,82439	1,40528	1,2393
H	2,77025	1,45204	-0,59314	H	2,77768	1,52577	-0,52935
H	4,24718	-2,81562	-2,53088	H	4,59326	-2,67503	-2,23752
H	4,06689	-3,29795	-0,83578	H	4,1735	-3,17933	-0,58916
H	4,9727	-1,82242	-1,24917	H	5,13778	-1,70599	-0,85172

## 8. Anhang

H	2,75727	-0,85195	-2,22997	H	3,07723	-0,68571	-2,09136
H	1,9324	-2,30924	-1,62883	H	2,1899	-2,16298	-1,69074
C	0,09663	3,92141	0,02269	C	0,1054	3,911	-0,06605
C	-0,96583	4,70934	0,79836	C	-1,05226	4,67608	0,58712
C	1,51228	4,3792	0,40079	C	1,46237	4,42073	0,43873
C	-0,12795	4,00223	-1,49521	C	0,0263	3,95748	-1,59988
H	1,68871	4,25465	1,4797	H	1,54035	4,31289	1,53096
H	1,63348	5,44254	0,14507	H	1,57007	5,48516	0,18211
H	2,26441	3,79664	-0,14984	H	2,28341	3,8612	-0,03114
H	-1,14829	3,68139	-1,75009	H	-0,95988	3,61776	-1,94535
H	0,57076	3,33647	-2,01941	H	0,77677	3,28906	-2,0432
H	0,01417	5,04156	-1,82893	H	0,19126	4,99156	-1,93901
H	-0,81405	4,61127	1,88369	H	-1,00406	4,60222	1,68381
H	-1,9743	4,34576	0,55232	H	-2,0196	4,27492	0,25008
H	-0,90233	5,77421	0,52887	H	-0,99686	5,73741	0,3026

### 8.6.9 *trans*-[Rh(Cl)(F)(SF<sub>3</sub>)(CS)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (18)

SF <sub>3</sub> <i>trans</i> Cl				SF <sub>3</sub> <i>trans</i> F			
Energie				Energie			
-2962.312296				-2962.311702			
Rh	0,02573	0,11234	-0,13669	Rh	0,01869	0,01847	-0,18784
F	-0,13906	-0,95827	-1,82546	Cl	-0,15053	-2,08706	-1,36251
S	0,03029	-1,95371	1,01419	S	0,08997	-1,20547	1,81414
F	1,0775	-1,75388	2,28712	F	0,95833	-0,27646	2,88808
F	1,40579	-2,59375	0,10705	F	1,64199	-1,96783	1,42974
F	-1,25022	-1,38309	2,16144	F	-1,35342	-0,3195	2,46689
Cl	-0,02419	2,12803	-1,45084	F	-0,0673	0,94711	-1,96502
C	0,04412	1,0506	1,43185	C	0,04868	1,58863	0,76128
S	-0,00439	1,81239	2,78078	S	0,04169	2,88109	1,6153
P	2,42313	0,22531	-0,48183	P	2,3971	0,08332	-0,58972
P	-2,37943	-0,03362	-0,30161	P	-2,39019	-0,07864	-0,24571
C	2,83009	-0,41342	-2,16846	C	3,13036	-1,35003	-1,5034
C	2,78031	-1,92598	-2,37098	C	3,37987	-2,64464	-0,73508
C	3,50714	-0,61933	0,75786	C	3,44228	0,41236	0,8977
C	5,01	-0,49756	0,49998	C	4,93572	0,59073	0,62131
C	3,11397	1,94051	-0,58748	C	2,76441	1,4452	-1,78734
C	2,90555	2,81451	0,64581	C	2,30957	2,84086	-1,36988
C	-2,81024	-1,82748	-0,50587	C	-3,05031	-1,67497	0,4401
C	-4,10762	-2,17501	-1,23863	C	-4,29956	-2,24742	-0,23033
C	-3,29897	0,61852	1,15811	C	-3,22994	1,27682	0,68571
C	-4,80351	0,34301	1,19126	C	-4,7585	1,22086	0,69755
C	-3,0423	0,83685	-1,79407	C	-2,96528	0,0708	-1,99621
C	-3,40964	2,30666	-1,57626	C	-2,93652	1,50137	-2,54076
H	3,07011	-2,16175	-3,40784	H	3,8785	-3,36784	-1,40055
H	1,76747	-2,29735	-2,18512	H	2,43894	-3,07639	-0,37876
H	3,47271	-2,45421	-1,69774	H	4,02973	-2,48528	0,13897
H	3,82725	-0,00675	-2,41074	H	4,06951	-0,95897	-1,93162

## 8. Anhang

H	2,09855	0,08893	-2,8203	H	2,43392	-1,5226	-2,3381
H	3,1823	-1,66548	0,76928	H	3,24681	-0,42562	1,57897
H	3,23119	-0,19949	1,73822	H	3,01517	1,30807	1,37632
H	5,28388	-0,87762	-0,49683	H	5,36988	-0,30045	0,14227
H	5,56481	-1,09294	1,2424	H	5,47762	0,7535	1,5664
H	5,36749	0,54054	0,57721	H	5,13716	1,45646	-0,02853
H	3,24203	2,31934	1,57098	H	2,70072	3,13147	-0,38166
H	1,84491	3,07422	0,758	H	1,21325	2,87983	-1,34812
H	3,47287	3,7534	0,54594	H	2,66337	3,58713	-2,09888
H	4,18629	1,81292	-0,80888	H	3,85165	1,41326	-1,96889
H	2,64506	2,39985	-1,46786	H	2,25616	1,14744	-2,71561
H	-4,2692	2,41733	-0,89726	H	-3,65909	2,1529	-2,02428
H	-3,68803	2,76224	-2,53965	H	-3,20604	1,49413	-3,60883
H	-2,56122	2,87447	-1,17302	H	-1,92711	1,921	-2,44449
H	-2,25676	0,72816	-2,55598	H	-2,2971	-0,58567	-2,57216
H	-3,92265	0,27106	-2,13414	H	-3,98116	-0,35015	-2,04961
H	-5,25902	0,84135	2,06189	H	-5,16538	2,09112	1,23692
H	-5,01027	-0,73357	1,2843	H	-5,1237	0,31755	1,20884
H	-5,3183	0,71135	0,29023	H	-5,18303	1,23136	-0,31853
H	-3,08787	1,69961	1,18036	H	-2,87036	2,21846	0,24239
H	-2,79484	0,16864	2,02421	H	-2,81787	1,21424	1,7023
H	-4,26372	-3,26509	-1,20576	H	-4,61617	-3,15815	0,30277
H	-4,06447	-1,88481	-2,29871	H	-4,10041	-2,5298	-1,27471
H	-4,99178	-1,69924	-0,78961	H	-5,14741	-1,54579	-0,22081
H	-2,79603	-2,23733	0,51467	H	-3,19808	-1,48257	1,51203
H	-1,94867	-2,24393	-1,05071	H	-2,22271	-2,3929	0,35074

### 8.6.10 *trans*-[Ir(CH<sub>3</sub>)(F)(SF<sub>3</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (19)

SF <sub>3</sub> <i>trans</i> CH <sub>3</sub>				SF <sub>3</sub> <i>trans</i> F			
Energie		-2213.334552		Energie		-2213.330557	
Ir	0,02231	0,28659	-0,04675	Ir	0,0043	0,12807	-0,10483
F	-0,11002	-0,31911	-1,96946	C	-0,05747	-0,42081	-2,16561
S	0,04626	-2,1047	0,63595	S	0,06855	-2,08473	0,51341
F	1,12234	-2,16746	1,90978	F	1,02951	-2,16543	1,87885
F	1,40771	-2,53467	-0,43794	F	1,56955	-2,45289	-0,40317
F	-1,2304	-1,75141	1,90373	F	-1,31062	-1,87756	1,69422
C	-0,0646	2,26411	-0,80842	F	-0,07405	2,04985	-0,80467
C	0,02307	0,86138	1,70034	C	0,00196	0,69806	1,75698
O	-0,01195	1,24228	2,78963	O	-0,03299	1,00011	2,86249
P	2,41213	0,42414	-0,33061	P	2,37938	0,45273	-0,31004
P	-2,37359	0,1166	-0,21771	P	-2,38789	0,08343	-0,2156
C	2,8719	0,20717	-2,11071	C	3,19167	0,08895	-1,93995
C	2,81839	-1,21841	-2,65784	C	3,60158	-1,35573	-2,22343
C	3,46759	-0,71887	0,67022	C	3,41226	-0,36824	0,98419
C	4,97588	-0,56676	0,47124	C	4,88977	0,02444	1,00083
C	3,14778	2,09271	0,01657	C	2,75052	2,26324	-0,17475

## 8. Anhang

C	2,92498	2,61321	1,43561	C	2,25066	2,94314	1,09833
C	-2,77802	-1,59588	-0,81062	C	-3,07303	-1,58092	-0,69639
C	-4,09449	-1,82007	-1,55589	C	-4,36235	-1,60531	-1,51775
C	-3,27649	0,39748	1,36773	C	-3,20485	0,51679	1,38391
C	-4,75997	0,02638	1,39428	C	-4,73293	0,47439	1,40108
C	-3,11736	1,26822	-1,47241	C	-3,03256	1,30499	-1,44947
C	-3,64252	2,6009	-0,93055	C	-2,97998	2,76001	-0,97312
H	3,10643	-1,21054	-3,7216	H	4,06011	-1,4194	-3,22334
H	1,80757	-1,62714	-2,55788	H	2,74713	-2,03961	-2,17387
H	3,51071	-1,88658	-2,12384	H	4,34377	-1,71379	-1,49324
H	3,87793	0,64503	-2,22753	H	4,07262	0,75118	-1,98073
H	2,16507	0,85102	-2,65679	H	2,48888	0,45754	-2,7026
H	3,12135	-1,72565	0,41054	H	3,26993	-1,44507	0,82126
H	3,18012	-0,56183	1,72137	H	2,93026	-0,14186	1,94809
H	5,26353	-0,68391	-0,58552	H	5,37804	-0,1699	0,03315
H	5,5055	-1,34548	1,04246	H	5,42762	-0,56034	1,76373
H	5,35322	0,40714	0,8194	H	5,03143	1,08941	1,24122
H	3,2556	1,8859	2,19378	H	2,57637	2,41832	2,01092
H	1,86471	2,83022	1,62605	H	1,15432	2,99415	1,08805
H	3,49101	3,54377	1,59843	H	2,63613	3,97349	1,15475
H	4,22367	2,00102	-0,20035	H	3,84191	2,37064	-0,28471
H	2,74092	2,78886	-0,7315	H	2,27277	2,71861	-1,05423
H	-4,52097	2,45781	-0,2839	H	-3,64553	2,93099	-0,11242
H	-3,94837	3,25025	-1,76599	H	-3,31501	3,42685	-1,7836
H	-2,88806	3,14813	-0,34783	H	-1,95176	3,03027	-0,70058
H	-2,33391	1,41636	-2,23017	H	-2,41689	1,1727	-2,35158
H	-3,93773	0,72827	-1,96608	H	-4,06228	1,01427	-1,70749
H	-5,20033	0,304	2,36512	H	-5,11008	0,80065	2,38331
H	-4,90009	-1,05759	1,26969	H	-5,10907	-0,54526	1,22869
H	-5,33928	0,53582	0,60827	H	-5,17711	1,1343	0,63937
H	-3,12265	1,46014	1,61659	H	-2,83228	1,51983	1,64576
H	-2,7117	-0,19738	2,09884	H	-2,7757	-0,19006	2,108
H	-4,22769	-2,89729	-1,74426	H	-4,68221	-2,64792	-1,67406
H	-4,09971	-1,3183	-2,53512	H	-4,22197	-1,15158	-2,51058
H	-4,97048	-1,47245	-0,98913	H	-5,1887	-1,07687	-1,01956
H	-2,71253	-2,21513	0,09606	H	-3,17502	-2,12044	0,25598
H	-1,9281	-1,86294	-1,45793	H	-2,27018	-2,09392	-1,24664
H	-0,011	2,15741	-1,90377	H	0,12074	0,51223	-2,7251
H	0,75523	2,90949	-0,46891	H	-1,02416	-0,83012	-2,50369
H	-0,99438	2,7839	-0,54844	H	0,70866	-1,16235	-2,42813

### 8.6.11 *cis,trans*-[Ir(F)<sub>2</sub>(SF<sub>2</sub>)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

Energie		-2173.668282					
Ir	-0,047	0,0568	0,04366	H	-2,34992	-0,30842	2,68926
F	0,03757	-0,63596	1,90642	H	-3,32404	-1,22143	-1,21301
S	-0,09262	-2,06992	-0,49446	H	-3,15723	0,38224	-1,87632

## 8. Anhang

F	-1,26943	-2,34142	-1,56258	H	-5,38557	-0,48548	0,07169
F	1,06887	-2,36803	-1,58101	H	-5,56767	-0,24748	-1,65918
F	0,02222	1,85897	0,87383	H	-5,22759	1,12905	-0,62143
C	-0,11553	0,72245	-1,70333	H	-3,24297	2,75916	-1,23824
O	-0,15489	1,12258	-2,76677	H	-1,58468	3,04217	-0,6795
P	-2,4489	0,31279	0,40474	H	-2,90361	4,02748	-0,07222
P	2,38872	0,14427	0,18724	H	-3,86821	2,07164	1,14025
C	-2,98251	-0,64456	1,86878	H	-2,19367	2,32846	1,62791
C	-2,8915	-2,15879	1,70779	H	3,44867	2,89422	-0,72151
C	-3,51573	-0,17085	-1,00732	H	3,04759	3,81462	0,71863
C	-5,00827	0,07516	-0,78228	H	1,75822	3,0698	-0,2124
C	-2,83426	2,05729	0,79134	H	2,27368	1,77921	1,90122
C	-2,62877	3,0189	-0,3766	H	3,92979	1,54641	1,34527
C	2,95847	-1,2854	1,195	H	5,15086	0,15111	-2,40714
C	4,2579	-1,09888	1,98026	H	5,14772	-0,7931	-0,92603
C	3,2252	0,09098	-1,44392	H	5,13588	0,96981	-0,85145
C	4,75363	0,10661	-1,394	H	2,85015	0,94743	-2,00555
C	2,90098	1,69072	1,01567	H	2,86448	-0,80017	-1,95497
C	2,77868	2,93488	0,13613	H	4,50506	-2,03112	2,48658
H	-3,29233	-2,6487	2,59372	H	4,15051	-0,33185	2,74454
H	-1,85509	-2,47877	1,61142	H	5,09972	-0,83357	1,34467
H	-3,4577	-2,52004	0,84984	H	3,03763	-2,12458	0,50031
H	-4,00516	-0,33227	2,08646	H	2,13574	-1,49988	1,87619

### 8.6.12 *cis,cis*-[Ir(F)(μ-F)(CO)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Energie		-3150.762800					
Ir	-1,71622	0,09613	-0,03114	H	1,73415	-4,85593	-2,26623
Ir	1,60856	0,00078	0,11923	H	2,96443	-4,88681	-0,99148
F	-0,09817	-1,30679	0,11834	H	3,65837	-3,81193	1,02087
F	-0,02024	1,39227	0,07084	H	2,32977	-2,9666	1,8229
F	1,35758	0,02952	-1,8455	H	5,31675	-2,11619	1,88763
F	-1,58065	0,08745	1,94252	H	4,39408	-2,83149	3,21929
C	-1,71225	-0,00296	-1,89284	H	4,00123	-1,19825	2,66197
O	-1,68361	-0,09858	-3,0346	C	-2,23486	3,3837	-0,83294
C	1,70997	0,00066	1,97914	C	-1,5428	3,14092	-2,1758
O	1,74002	0,02651	3,12452	C	-4,33492	-2,0494	-1,16573
P	2,95891	-1,87848	-0,19762	C	-3,57716	-2,88164	-2,20501
P	-3,3304	-1,54314	0,2951	C	-3,42175	2,55707	1,7044
P	3,11756	1,75892	-0,0731	C	-2,20143	3,04419	2,4897
P	-3,08851	1,96188	-0,01408	C	-4,48701	-1,09139	1,66792
C	3,31327	-2,8176	1,34738	C	-5,82917	-1,82926	1,70403
C	4,3116	-2,19656	2,32514	C	-2,38672	-3,02514	0,85089
C	1,87797	-2,98156	-1,21445	C	-3,23489	-4,22184	1,2903
C	2,51427	-4,25656	-1,773	C	-4,75939	1,79623	-0,78141
C	4,53064	-1,62587	-1,13071	C	-4,79741	1,62148	-2,30096
C	5,54511	-2,77553	-1,07482	H	-2,5745	-5,07142	1,51974

## 8. Anhang

C	2,1397	3,31244	0,13816	H	-3,93517	-4,55137	0,50801
C	3,83172	1,85155	-1,76707	H	-3,81092	-4,00165	2,19992
C	4,67894	3,09749	-2,04355	H	-1,74177	-2,66072	1,66455
C	1,58744	3,54869	1,54596	H	-1,71842	-3,28374	0,01619
C	4,46989	1,93691	1,1725	H	-4,75158	-1,1317	-1,60778
C	5,7066	1,05511	1,01338	H	-5,18775	-2,62181	-0,77089
H	1,33195	3,26882	-0,60632	H	-2,681	-2,37405	-2,58616
H	2,82109	4,1272	-0,15383	H	-4,23404	-3,07941	-3,06459
H	0,88206	2,76146	1,84194	H	-3,27117	-3,85458	-1,7943
H	1,04621	4,50662	1,56962	H	-5,83488	1,45653	-2,62683
H	2,38631	3,61406	2,2994	H	-4,19998	0,76441	-2,64282
H	4,00568	1,79322	2,16064	H	-4,42995	2,51732	-2,82023
H	4,75172	3,0016	1,11635	H	-5,30939	2,70493	-0,48533
H	5,47608	-0,00478	1,1749	H	-5,25762	0,95687	-0,27089
H	6,45886	1,342	1,76266	H	-1,15546	4,09759	-2,55725
H	6,17123	1,16977	0,02258	H	-2,21914	2,73532	-2,93967
H	2,96601	1,77057	-2,44177	H	-0,69201	2,45533	-2,06316
H	4,41806	0,93545	-1,91667	H	-2,52433	3,34961	3,49588
H	5,09216	3,03556	-3,06113	H	-1,7311	3,91991	2,01952
H	5,52743	3,18856	-1,34855	H	-1,46142	2,24117	2,59301
H	4,08741	4,02241	-1,98747	H	-6,37538	-1,53716	2,61333
H	6,41559	-2,51438	-1,69505	H	-5,71323	-2,92114	1,72532
H	5,13804	-3,71927	-1,45669	H	-6,46193	-1,56831	0,84263
H	5,91031	-2,94941	-0,05293	H	-4,65879	-0,00999	1,60091
H	4,98843	-0,70998	-0,741	H	-3,89867	-1,24428	2,58578
H	4,21232	-1,41245	-2,16409	H	-3,91156	1,73086	2,23874
H	1,4963	-2,33368	-2,01771	H	-4,1703	3,35957	1,58893
H	1,02066	-3,20758	-0,56404	H	-1,49942	3,73098	-0,09329
H	3,28016	-4,03741	-2,52977	H	-3,00759	4,16788	-0,91145

### 8.6.13 SF<sub>4</sub>

Energie		-797.685568					
S	0,00001	-0,00003	-0,38262	F	1,67201	0,00007	-0,27753
F	0	-1,21705	0,61762	F	-1,67201	0,00005	-0,27754
F	-0,00002	1,21697	0,61767				



---

8.7 Literaturverzeichnis

- [1] a) H. Moissan, *C.R. Acad. Sci.* **1886**, 103, 202-205; b) H. Moissan, *C.R. Acad. Sci.* **1886**, 103, 256-258; c) H. Moissan, *C.R. Acad. Sci.* **1886**, 102, 1543-1544.
- [2] D. O'Hagan, D. B. Harper, *J. Fluorine Chem.* **1999**, 100, 127-133.
- [3] a) P. Kirsch, *Modern fluoroorganic chemistry: Synthesis, reactivity, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) T. Hiyama, H. Yamamoto, *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications*, Springer Berlin/Heidelberg, Berlin/Heidelberg, **2000**; c) T. Fujiwara, D. O'Hagan, *J. Fluorine Chem.* **2014**, 167, 16-29; d) D. O'Hagan, *J. Fluorine Chem.* **2010**, 131, 1071-1081; e) S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 320-330; f) J. P. Begue, D. Bonnet-Delpon, *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 992-1012; g) J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpon, *Bioorganic and medicinal chemistry of fluorine*, John Wiley & Sons, Hoboken N.J., **2008**; h) K. Muller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, 317, 1881-1886; i) F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, R. Ragni, *Chem. Commun.* **2007**, 1003-1022; j) A. M. Thayer, *Chem. Eng. News* **2006**, 84, 15-24; k) G. V. Röschenthaler, *Nachr. Chem.* **2005**, 53, 743-746; l) C. J. Dong, F. L. Huang, H. Deng, C. Schaffrath, J. B. Spencer, D. O'Hagan, J. H. Naismith, *Nature* **2004**, 427, 561-565.
- [4] a) K. D. Sen, C. K. Jorgensen, *Electronegativity*, Springer, New York, **1987**; b) D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 308-319; c) D. M. Lemal, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1-11.
- [5] a) K. L. Kirk, *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 1013-1029; b) R. E. Banks, B. E. Smart, J. Tatlow, *Organofluorine chemistry: principles and commercial applications*, Springer Science & Business Media, New York, **1994**.
- [6] a) H. Mei, J. Han, S. Fustero, M. Medio-Simon, D. M. Sedgwick, C. Santi, R. Ruzziconi, V. A. Soloshonok, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 11797-11819; b) H. Mei, A. M. Remete, Y. Zou, H. Moriwaki, S. Fustero, L. Kiss, V. A. Soloshonok, J. Han, *Chin. Chem. Lett.* **2020**.
- [7] a) C. Heidelberger, in *Antineoplastic and Immunosuppressive Agents: Part II* (Eds.: A. C. Sartorelli, D. G. Johns), Springer Berlin/Heidelberg, Berlin/Heidelberg, **1975**, pp. 193-231; b) *Fluorouracil, Capecitabin, Tegafur und Flucytosin: Empfehlung zur Testung und Behandlung* Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte, **2020**; c) E. M. Alapi, J. Fischer, in *Analogue-based Drug Discovery* (Eds.: J. Fischer, C. R. Ganellin), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, pp. 441-552.
- [8] P. Jeschke, *Pest. Manag. Sci.* **2017**, 73, 1053-1066.
- [9] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 102, Walter de Gruyter & Co., Berlin/New York, **2008**.
- [10] C. Ni, M. Hu, J. Hu, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 765-825.
- [11] a) J. A. Dean, N. A. Lange, *Lange's handbook of chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill, New York, **1999**; b) Y.-R. Luo, *Comprehensive handbook of chemical bond energies*, CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- [12] M. Hudlicky, in *Organic Reactions*, Vol. 35 (Ed.: A. S. Kende), John Wiley & Sons, **1988**, pp. 513-637.
- [13] a) T. A. McTeague, T. F. Jamison, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 15296-15299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15072-15075; b) L. Zámotná, T. Braun, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10798-10802; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10652-10656; c) L. Zámotná, T. Braun, B. Braun, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 2783-2787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2745-2749; d) C. Berg, T. Braun, M. Ahrens, P. Wittwer, R. Herrmann, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 4364-4368; *Angew. Int. Ed.* **2017**, 56, 4300-4304; e) P. Tomar, T. Braun, E. Kemnitz, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 9753-9756; f) M. Rueping, P. Nikolaienko, Y. Lebedev, A. Adams, *Green Chemistry* **2017**, 19, 2571-2575; g) F. Buß, C. Mück-Lichtenfeld, P. Mehlmann, F. Dielmann, *Angew. Chem.* **2018**, 130, 5045-5049; *Angew. Int. Ed.* **2018**, 57, 4951-4955.
- [14] a) P. R. Savoie, J. T. Welch, *Chem. Rev.* **2014**, 115, 1130-1190; b) K. Seppelt, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 1296-1306; c) J. Aigueperse, P. Mollard, D. Devilliers, M. Chemla, R. Faron, R. Romano, J. P. Cuer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**, pp. 397-441.
- [15] a) M. F. Kuehnel, D. Lentz, T. Braun, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3412-3433; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3328-3348; b) T. Ahrens, J. Kohlmann, M. Ahrens, T. Braun, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 931-972; c) H. Amii, K. Uneyama, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 2119-2183; d) R. N.
-

- Perutz, T. Braun, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier, Oxford, **2007**;
- e) H. Torrens, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1957-1985; f) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373-431.
- [16] a) J. Miró, C. del Pozo, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11924-11966; b) E. Clot, O. Eisenstein, N. Jasim, S. A. Macgregor, J. E. McGrady, R. N. Perutz, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 333-348; c) V. V. Grushin, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 160-171; d) N. M. Doherty, N. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 553-573; e) A. Mezzetti, C. Becker, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2686-2703; f) E. F. Murphy, R. Murugavel, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3425-3468.
- [17] a) R. W. Cockman, E. A. V. Ebsworth, J. H. Holloway, H. M. Murdoch, N. Robertson, P. G. Watson, in *Inorganic fluorine chemistry* (Ed.: J. S. Thrasher), American Chemical Society, Washington DC, **1994**, pp. 326-337; b) P. Watson (1990). Reactions of the Sulphur Group Tetrafluorides with Some Rhodium Complexes. Dissertation thesis, University of Edinburgh; c) R. W. Cockman, E. A. V. Ebsworth, J. H. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2194-2195; d) H. M. Murdoch (1991). N.M.R Studies of some novel Fluoro-Iridium-Complexes. Dissertation thesis, University of Edinburgh; e) R. Basta, B. G. Harvey, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11924-11925; f) B. G. Harvey, A. M. Arif, A. Glockner, R. D. Ernst, *Organometallics* **2007**, *26*, 2872-2879; g) M. Wozniak, T. Braun, M. Ahrens, B. Braun-Cula, P. Wittwer, R. Herrmann, R. Laubenstein, *Organometallics* **2018**, *37*, 821-828; h) P. Holze, B. Horn, C. Limberg, C. Matlachowski, S. Mebs, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2788-2791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2750-2753.
- [18] C. Berg, N. Pfister, T. Braun, B. Braun-Cula, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7985-7990.
- [19] W. C. Smith *Reaction of SF<sub>4</sub> with organic compounds containing a carbonyl radical*, DuPont, US19560622025, **1958**
- [20] a) C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 539-542; b) R. Winter, P. W. Cook, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 780-783; c) F. S. Fawcett, C. W. Tullock, C. I. Merrill, in *Inorg. Synth.*, Vol. 7 (Ed.: J. Kleinberg), McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, **1963**, pp. 119-124.
- [21] a) F. Brown, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3147-3151; b) W. C. Smith, *Angew. Chem.* **1962**, *75*, 742-751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 467-475.
- [22] a) J. Pauluhn, *Inhal. Toxicol.* **2006**, *18*, 423-435; b) *SF<sub>4</sub> Safety Datasheet*, Airgas USA.
- [23] J. T. Goettel, N. Kostiuk, M. Gerken, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8195-8198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8037-8040.
- [24] a) V. C. Ewing, L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 1241-1247; b) K. Kimura, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 3172-3178; c) W. M. Tolles, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1119; d) K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack, S. J. Cyvin, J. Brunvoll, W. Sawodny, *Spectrochim. Acta, Part A* **1976**, *32A*, 1141-1147; e) R. A. Frey, R. L. Redington, A. L. K. Aljibury, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 344-355; f) I. W. Levin, W. C. Harris, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 3048-3049; g) R. L. Redington, C. V. Berney, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2020-2026.
- [25] a) B. Braid, T. Ribeyre, P. C. Hiberty, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9643-9649; b) D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7915-7926.
- [26] a) W. G. Klemperer, J. K. Krieger, M. D. McCreary, E. L. Muetterties, D. D. Traficante, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 7023-7030; b) C. A. Spring, N. S. True, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7231-7236; c) A. N. Taha, N. S. True, C. B. LeMaster, C. L. LeMaster, S. M. Neugebauer-Crawford, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3341-3348; d) J. A. Gibson, D. G. Ibbott, A. F. Janzen, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 3203-3210.
- [27] a) F. A. Cotton, J. W. George, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 994-995; b) E. L. Muetterties, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1084-1088; c) E. L. Muetterties, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 2861-2862; d) F. Seel, W. Gombler, *J. Fluorine Chem.* **1974**, *4*, 327-331; e) W. Gombler, F. Seel, *J. Fluorine Chem.* **1974**, *4*, 333-339.
- [28] M. Pavone, V. Barone, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9167-9174.
- [29] a) K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack, D. Pilipovich, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1679-1682; b) M. Clark, C. J. Kellenyuen, K. D. Robinson, H. Zhang, Z. Y. Yang, K. V. Madappat, J. W. Fuller, J. L. Atwood, J. S. Thrasher, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 809-833; c) L. F. Drullinger, J. E. Griffiths, *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 1793-1799; d) J. T. Goettel, N. Kostiuk, M. Gerken, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7126-7134; e) W. Heilemann, R. Mews, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 427-432; f) K. Matsumoto, Y. Haruki, S. Sawada, S. Yamada, T. Konno, R. Hagiwara, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14882-

- 14889; g) C. W. Tullock, D. D. Coffman, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 357-361; h) R. Tunder, B. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 1097-1098; i) J. W. Larson, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 766-773.
- [30] a) J. C. Haartz, D. H. McDaniel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8562-8565; b) K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151-153.
- [31] J. Bittner, J. Fuchs, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 182-190.
- [32] P. Chaudhary, J. T. Goettel, H. P. A. Mercier, S. Sowlati-Hashjin, P. Hazendonk, M. Gerken, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6247-6256.
- [33] J. T. Goettel, M. Gerken, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12441-12450.
- [34] a) E. L. Muetterties *Sulfur Tetrafluoride Adducts*, DuPont, US2897055A, **1959**; b) E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1082-1087; c) D. K. Padma, *J. Fluorine Chem.* **1974**, *4*, 441-443; d) C. S. Sass, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1002-1006; e) M. Azeem, *Pakistan J. Sci. Indus. Res.* **1967**, *10*, 10-12.
- [35] a) V. D. N. Nziko, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10849-10856; b) J. T. Goettel, P. Chaudhary, P. Hazendonk, H. P. A. Mercier, M. Gerken, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9120-9122.
- [36] N. Kostiuk, J. T. Goettel, M. Gerken, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 8620-8628.
- [37] a) R. Küster, T. Drews, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2784-2786; b) A. L. Hector, E. G. Hope, W. Levason, M. T. Weller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1982-1988; c) W. J. Casteel, A. P. Wilkinson, H. Borrmann, R. E. Serfass, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3124-3131; d) J. H. Holloway, J. Rook, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2285-2287; e) B. A. O'Brien, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 644-648; f) T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Muller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167-3173; g) T. E. Mallouk, B. Desbat, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3160-3166; h) D. D. Gibler, C. J. Adams, M. Fischer, A. Zalkin, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2325-2329; i) M. Azeem, M. Brownstein, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 4159-4167; j) N. Bartlett, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3417-3425; k) A. L. Oppegard, W. C. Smith, E. L. Muetterties, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3835-3838; l) F. Seel, O. Detmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *301*, 113-136; m) F. Seel, O. Detmer, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 163-164; n) F. A. Cotton, J. W. George, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *7*, 397-403; o) N. Bartlett, P. L. Robinson, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1957**, 230-231; p) N. Bartlett, P. L. Robinson, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 1351-1352.
- [38] a) W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 551-555; b) W. R. Hasek, W. C. Smith, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 543-551.
- [39] a) G. A. Boswell, Jr., W. C. Ripka, R. M. Scribner, C. W. Tullock, in *Organic Reactions*, Vol. 21, John Wiley & Sons, Inc., **1974**, pp. 1-124; b) C.-L. J. Wang, in *Organic reactions*, Vol. 34 (Ed.: A. S. Kende), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **1985**, pp. 319-400.
- [40] W. Dmowski, *J. Fluorine Chem.* **1986**, *32*, 255-282.
- [41] M. Bugera, S. Trofymchuk, K. Tarasenko, O. Zaporozhets, Y. Pustovit, P. K. Mykhailiuk, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 16105-16115.
- [42] a) W. J. Middleton *Use of fluoroalkoxysulfur fluorides in fluorinations*, DuPont, US4382891A, **1983**; b) L. N. Markovskii, L. S. Bobkova, V. E. Pashinnik, S. V. Iksanova, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1981**, *17*, 409-421; *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 486-490; c) K. Baum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4594-4594.
- [43] a) J. I. Darragh, S. F. Hossain, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 218-221; b) J. I. Darragh, D. W. A. Sharp, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 45; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 73.
- [44] a) G. C. Demitras, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1903-1906; b) G. C. Demitras, R. A. Kent, A. G. MacDiarmid, *Chem. Ind. (London)* **1964**, 1712; c) S. P. V. Halasz, O. Glemser, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 594-602; d) S. P. V. Halasz, O. Glemser, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1247-1255; e) L. N. Markovskii, V. E. Pashinnik, A. V. Kirsanov, *Synthesis* **1973**, *1973*, 787-789; f) W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 574-578; g) C. Braun, W. Dell, H. E. Sasse, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *450*, 139-148; h) W. Heilemann, R. Mews, H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.* **1988**, *39*, 261-269; i) G. L. Hann, P. Sampson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1650-1651; j) P. A. Messina, K. C. Mange, W. J. Middleton, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *42*, 137-143; k) G. S. Lal, G. P. Pez, R. J. Pesaresi, F. M. Prozonc, H. S. Cheng, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7048-7054; l) V.

- E. Pashinnik, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *117*, 85–98; m) V. E. Pashinnik, E. G. Martyniuk, M. R. Tabachuk, Y. G. Shermolovich, L. M. Yagupolskii, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 2505–2509.
- [45] G. S. Lal, G. P. Pez, R. J. Pesaresi, F. M. Prozonic, *Chem. Commun.* **1999**, 215–216.
- [46] T. Umemoto, R. P. Singh, Y. Xu, N. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18199–18205.
- [47] a) W. Xu, H. Martinez, W. R. Dolbier, *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 482–488; b) G. G. Furin, T. V. Terent'eva, G. G. Yakobson, *Izvestija Sibirskogo Otdelenija Akademii Nauk SSSR* **1972**, 78–87; c) W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3058–3063; d) W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4751–4752; e) W. A. Sheppard, S. S. Foster, *J. Fluorine Chem.* **1972**, *2*, 53–62; f) X. Ou, A. F. Janzen, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 279–283.
- [48] a) W. Gombler, R. Budenz, *J. Fluorine Chem.* **1976**, *7*, 115–122; b) W. Gombler, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *9*, 233–242; c) D. Viets, W. Heilemann, E. Lork, R. Mews, W.-D. Stohrer, T. Borrmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1035–1039; d) A. J. Downs, A. M. Forster, G. S. McGrady, B. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 81–87.
- [49] a) A. F. Antognini, N. L. Robles, E. H. Cutin, E. Bernhardt, M. Hirschberg, X. Q. Zeng, H. Willner, H. Oberhammer, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *144*, 59–64; b) H.-G. Mack, H. Oberhammer, J. Jacobs, M. Kronberg, H. Willner, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 806–810; c) B. Poetter, K. Seppelt, A. Simon, E. M. Peters, B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 980–985; d) A. J. Downs, G. S. McGrady, E. A. Barnfield, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, J. E. Boggs, K. D. Dobbs, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3286–3292; e) R. Minkwitz, W. Molsbeck, H. Oberhammer, I. Weiss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2104–2107.
- [50] D. G. Ibbott, A. F. Janzen, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 2428–2431.
- [51] a) R. Xu, K. Wang, J. P. Rizzi, H. Huang, J. A. Grina, S. T. Schlachter, B. Wang, P. M. Wehn, H. Yang, D. D. Dixon, R. M. Czerwinski, X. Du, E. L. Ged, G. Han, H. Tan, T. Wong, S. Xie, J. A. Josey, E. M. Wallace, *J. Med. Chem.* **2019**, *62*, 6876–6893; b) C. K. Arnatt, B. A. Falls, Y. Yuan, T. J. Rabor, R. R. Masvekar, N. El-Hage, D. E. Selley, A. V. Nicola, P. E. Knapp, K. F. Hauser, Y. Zhang, *Biorg. Med. Chem.* **2016**, *24*, 5969–5987; c) Y. Mizukami, Z. Song, T. Takahashi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5942–5945; d) J. M. McCabe Dunn, J. T. Kuethe, R. K. Orr, M. Tudge, L.-C. Campeau, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6314–6317; e) T. Umemoto, R. P. Singh, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *140*, 17–27; f) M. E. Hirschberg, N. V. Ignat'ev, A. Wenda, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2012**, *137*, 50–53; g) R. P. Singh, T. Umemoto, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3113–3121; h) J. Walkowiak, T. M. del Campo, B. Ameduri, V. Gouverneur, *Synthesis* **2010**, *2010*, 1883–1890; i) V. Hugenberg, R. Fröhlich, G. Haufe, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5682–5691.
- [52] a) L. N. Markovski, V. E. Pashinnik, *Synthesis* **1975**, 801–802; b) L. N. Markovski, V. E. Pashinnik, N. A. Kirsanova, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1975**, *11*, 72–74; *Zh. Org. Khim.* **1975**, *11*, 74–77; c) L. N. Markovski, V. E. Pashinnik, N. A. Kirsanova, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1976**, *12*, 973–974; *Zh. Org. Khim.* **1976**, *12*, 965–966; d) L. N. Markovskii, V. E. Pashinnik, E. P. Saenko, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1977**, *13*, 1025–1026; *Zh. Org. Khim.* **1977**, *13*, 1116–1117; e) L. N. Markovskii, L. S. Bobkova, V. E. Pashinnik, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1981**, *17*, 1699–1702; *Zh. Org. Khim.* **1981**, *17*, 1903–1908; f) A. Ferry, T. Billard, B. R. Langlois, E. Bacqué, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9362–9365.
- [53] a) V. E. Pashinnik, V. I. Tovstenko, L. S. Bobkova, L. N. Markovskii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1985**, *21*, 1987–1900; *Zh. Org. Khim.* **1985**, *21*, 2072–2076; b) O. Mahé, A. L'Heureux, M. Couturier, C. Bennett, S. Clayton, D. Tovell, F. Beaulieu, J.-F. Paquin, *J. Fluorine Chem.* **2013**, *153*, 57–60; c) P. S. Barber, A. de Bettencourt-Dias, *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 902–907; d) A. L'heureux, F. Beaulieu, C. Bennett, D. R. Bill, S. Clayton, F. Laflamme, M. Mirmehrabi, S. Tadayon, D. Tovell, M. Couturier, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3401–3411; e) F. Beaulieu, L. P. Beauregard, G. Courchesne, M. Couturier, F. LaFlamme, A. L'Heureux, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5050–5053; f) M. Erhart, Rüdiger, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 31–38; g) F. Pauer, M. Erhart, R. Mews, D. Stalke, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45*, 271–276; h) R. Mews, H. Henle, *J. Fluorine Chem.* **1979**, *14*, 495–510; i) A. H. Cowley, D. J. Pagel, M. L. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7065–7066.
- [54] R. Minkwitz, R. Lekies, A. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 163–170.
- [55] L. C. Duncan, M. Kramar, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 647–650.

- [56] a) T. M. Grant, V. McIntyre, J. Vestfrid, H. Raboui, R. T. White, Z.-H. Lu, B. H. Lessard, T. P. Bender, *ACS Omega* **2019**, *4*, 5317-5326; b) R. A. Croft, J. A. Bull, in *Science of Synthesis* (Eds.: K. Banert, P. A. Clarke, J. Drabowicz, M. Oestreich), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2019**; c) S. Guardiola, R. Prades, L. Mendieta, A. J. Brouwer, J. Streefkerk, L. Nevola, T. Tarragó, R. M. J. Liskamp, E. Giralt, *Cell Chem. Biol.* **2018**, *25*, 1031-1037.e1034; d) Y. Yi, H. Gholami, M. G. Morrow, B. Borhan, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 9570-9574; e) F. Delgado Calvo, V. Mirabello, M. Caporali, W. Oberhauser, K. Raltchev, K. Karaghiosoff, M. Peruzzini, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2284-2293; f) F. M. Cordero, C. Vurchio, C. Faggi, A. Brandi, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1651-1660; g) L. Gilfillan, R. Artschwager, A. H. Harkiss, R. M. J. Liskamp, A. Sutherland, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 4514-4523; h) S. G. Davies, A. M. Fletcher, A. B. Frost, P. M. Roberts, J. E. Thomson, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2254-2257; i) X. Liu, S. Cheng, X. Wang, W. Xue, *Synthesis* **2013**, *45*, 3103-3105; j) M.-F. Pouliot, L. Angers, J.-D. Hamel, J.-F. Paquin, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 988-993.
- [57] a) J. Deng, C. Wang, Q.-s. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2824-2835; b) X. Gao, N. Li, R. B. King, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12635-12642.
- [58] C. Berg (2017). Aktivierung von Schwefelfluoriden an Platin-Verbindungen: Isolierung von Platin-Komplexen mit einem Schwefeltrifluorid-Liganden. Dissertation thesis, Humboldt-Universität zu Berlin.
- [59] A. Roodt, S. Otto, G. Steyl, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 121-137.
- [60] a) J. A. Labinger, *Organometallics* **2015**, *34*, 4784-4795; b) R. H. Crabtree, in *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* (Ed.: R. H. Crabtree), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2005**, pp. 159-182.
- [61] a) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679-680; b) R. A. Vanderpool, H. B. Abrahamson, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2985-2989; c) L. Vaska, *Science* **1963**, *140*, 809; d) L. Vaska, S. S. Bath, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1333-1335; e) S. A. Cotton, in *Chemistry of Precious Metals* (Ed.: S. A. Cotton), Springer Netherlands, Dordrecht, **1997**, pp. 78-172; f) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784-2785.
- [62] a) P. R. Ellis, J. M. Pearson, A. Haynes, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1994**, *13*, 3215-3226; b) R. S. Nyholm, K. Vrieze, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5337-5342.
- [63] a) L. Vaska, J. Peone, E. R. Wonchoba, G. W. Parshall, in *Inorg. Synth.* (Ed.: G. W. Parshall), McGraw Hill, New York, **1974**, pp. 64-68; b) C. A. McAuliffe, R. Pollock, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 265-268; c) J. Fawcett, D. A. J. Harding, E. G. Hope, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5827-5832; d) J. Gil-Rubio, B. Weberndörfer, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1437-1444; e) H. L. M. van Gaal, F. L. A. van den Bekerom, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 237-248.
- [64] a) K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 26-49; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 26-47; b) T. Braun, R. P. Hughes, *Organometallic Fluorine Chemistry*, Springer International Publishing, Switzerland, **2015**.
- [65] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [66] W. J. Marshall, V. V. Grushin, *Organometallics* **2004**, *23*, 3343-3347.
- [67] a) M. Talavera, C. N. von Hahmann, R. Müller, M. Ahrens, M. Kaupp, T. Braun, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 10798-10802; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10688-10692; b) T. Ahrens, M. Teltewskoi, M. Ahrens, T. Braun, R. Laubenstein, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17495-17507; c) B. J. Truscott, F. Nahra, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 62-65; d) N. Bramananthan, M. Carmona, J. P. Lowe, M. F. Mahon, R. C. Poulten, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2014**, *33*, 1986-1995; e) L. Zámostná, M. Ahrens, T. Braun, *J. Fluorine Chem.* **2013**, *155*, 132-142; f) C. Segarra, E. Mas-Marzá, J. P. Lowe, M. F. Mahon, R. C. Poulten, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2012**, *31*, 8584-8590; g) S. A. Macgregor, D. C. Roe, W. J. Marshall, K. M. Bloch, V. I. Bakmutov, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15304-15321; h) J. Vicente, J. Gil-Rubio, D. Bautista, A. Sironi, N. Masciocchi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5665-5675; i) D. Noveski, T. Braun, S. Krückemeier, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 959-966; j) B. Callejas-Gaspar, M. Laubender, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 144-152; k) T. Braun, D. Noveski, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2870-2873; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2745-2748; l) J. Vicente, J. Gil-Rubio, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2636-2637; m) E. Bleuel, B. Weberndörfer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 502-510; n) J. Gil-Rubio, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics*

- 2000, 19, 1365-1372; o) B. T. Heaton, J. A. Iggo, C. Jacob, H. Blanchard, M. B. Hursthouse, I. Ghatak, M. E. Harman, R. G. Somerville, W. Heggie, P. R. Page, I. Villax, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2533.
- [68] a) M. Gorol, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 2678-2682; b) K. Ilg, H. Werner, *Organometallics* **2001**, 20, 3782-3794; c) H. Werner, K. Ilg, B. Weberndörfer, *Organometallics* **2000**, 19, 3145-3153; d) K. Ilg, H. Werner, *Organometallics* **1999**, 18, 5426-5428.
- [69] N. Pfister (2017). S-F-Bindungsaktivierung von SF<sub>4</sub> an Rhodium(I)-Komplexen. Master thesis, Humboldt-Universität zu Berlin.
- [70] H. Schumann, M. Heisler, J. Pickardt, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1020-1026.
- [71] a) A. J. Blake, R. W. Cockman, E. A. V. Ebsworth, J. H. Holloway, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 529; b) H.-C. Böttcher, M. Junk, P. Mayer, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 3323-3327; c) D. Capitani, P. Mura, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 258, 169-181; d) E. A. V. Ebsworth, S. Moreton, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, 213-220; e) E. A. V. Ebsworth, N. Robertson, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1031-1037.
- [72] S. A. Brewer, J. H. Holloway, E. G. Hope, P. G. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1577-1578.
- [73] a) J. K. MacDougall, M. C. Simpson, M. J. Green, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1161; b) D. Noveski, T. Braun, B. Neumann, A. Stammmler, H.-G. Stammmler, *Dalton Trans.* **2004**, 4106-4119; c) J. Rankin, A. C. Benyei, D. J. Cole-Hamilton, A. D. Poole, *Chem. Commun.* **1997**, 1835.
- [74] D. Moigno, W. Kiefer, J. Gil-Rubio, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 612, 125-132.
- [75] a) P. Cheliatsidou, D. F. S. White, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Dalton Trans.* **2008**, 2389-2394; b) D. L. Thorn, T. H. Tulip, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 2022-2025; c) M. R. Wilson, A. Prock, W. P. Giering, A. L. Fernandez, C. M. Haar, S. P. Nolan, B. M. Foxman, *Organometallics* **2002**, 21, 2758-2763.
- [76] L. Schwartzburd, M. F. Mahon, R. C. Poulten, M. R. Warren, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2014**, 33, 6165-6170.
- [77] J. Goodman, V. V. Grushin, R. B. Larichev, S. A. Macgregor, W. J. Marshall, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12013-12026.
- [78] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- [79] S. Otto, A. Roodt, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1-10.
- [80] A. Wierzbicki, E. A. Salter, N. W. Hoffman, E. D. Stevens, L. Van Do, M. S. VanLoock, J. D. Madura, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11250-11254.
- [81] M. L. Clarke, G. L. Holliday, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1093-1103.
- [82] C. M. Jones, N. M. Doherty, *Polyhedron* **1995**, 14, 81-91.
- [83] P. G. Watson, E. Lork, R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1069.
- [84] M. A. Cairns, K. R. Dixon, J. J. McFarland, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1159-1164.
- [85] N. I. Rinehart, A. J. Kendall, D. R. Tyler, *Organometallics* **2018**, 37, 182-190.
- [86] H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 95-98.
- [87] a) L. D. Field, E. T. Lawrenz, A. J. Ward, *Polyhedron* **1999**, 18, 3031-3034; b) A. Tahara, Y. Miyamoto, R. Aoto, K. Shigeta, Y. Une, Y. Sunada, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Organometallics* **2015**, 34, 4895-4907.
- [88] a) J. Mounier, B. Mula, A. Potier, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 105, 289-301; b) H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *Spectrochim. Acta* **1959**, 15, 360-377; c) C. Crocker, P. L. Goggin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 388-394.
- [89] P. Kläring, A.-K. Jungton, T. Braun, C. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 1430-1436.
- [90] a) M. R. Churchill, C. H. Lake, C. A. Miller, J. D. Atwood, *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, 24, 557-560; b) L. Dahlenburg, A. Yardimcioglu, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 371-386.
- [91] a) E. Grobbelaar, S. Lötter, H. G. Visser, J. Conradie, W. Purcell, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 3949-3954; b) E. Kuwabara, R. Bau, *Acta Cryst. C* **1994**, 50, 1409-1411; c) M. S. Abbassioun, P. B. Hitchcock, P. A. Chaloner, *Acta Cryst. C* **1989**, 45, 331-333; d) I. Kownacki, M. Kubicki, B. Marciniak, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 334, 301-307; e) H. M. Lee, T. Jiang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, 20, 1255-1258.
- [92] R. L. Harlow, S. A. Westcott, D. L. Thorn, R. T. Baker, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 323-326.
- [93] F. Abu-Hasanayn, A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5122-5130.

- [94] a) W. M. Rees, M. R. Churchill, Y. J. Li, J. D. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 1162-1167; b) H. J. Lawson, J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6223-6227; c) A. Höhn, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 255-272.
- [95] a) M. J. Burk, M. P. McGrath, R. Wheeler, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5034-5039; b) L. Dahlenburg, F. Mirzaei, A. Yardimcioglu, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 310-317; c) C. J. Durango-García, S. Jalife, J. L. Cabellos, S. H. Martínez, J. O. C. Jimenez-Halla, S. Pan, G. Merino, V. Montiel-Palma, *RSC Advances* **2016**, *6*, 3386-3392; d) J. H. Shin, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5626-5635; e) J. S. Thompson, J. D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7429-7430.
- [96] a) H. Adams, N. A. Bailey, B. E. Mann, C. P. Manuel, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198-200, 111-118; b) A. Conkie, E. A. V. Ebsworth, R. A. Mayo, S. Moreton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2951; c) S. Moreton, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *215*, 67-72; d) J. Rankin, A. C. Benyei, A. D. Poole, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3771-3782.
- [97] L. Malatesta, in *Prog. Inorg. Chem.*, Vol. 1 (Ed.: F. A. Cotton), Interscience Publishers, Inc., New York, **1959**, pp. 283-379.
- [98] D. Astruc, in *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer Berlin/Heidelberg, Berlin/Heidelberg, **2007**, pp. 151-173.
- [99] M. Knorn, E. Lutsker, O. Reiser, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 7730-7752.
- [100] R. H. Crabtree, in *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* (Ed.: H. Crabtree Robert), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2005**, pp. 87-124.
- [101] R. C. Gash, D. J. Cole-Hamilton, R. Whyman, J. C. Barnes, M. C. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1963.
- [102] a) E. Rotondo, G. Battaglia, G. Giordano, F. P. Cusmano, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 245-252; b) J.-J. Brunet, X. Couillens, J.-C. Daran, O. Diallo, C. Lepetit, D. Neibecker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 349-353.
- [103] a) G. Giordano, E. Rotondo, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2507-2511; b) P. Uguagliati, G. Deganello, U. Belluco, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 203-207; c) D. F. Steele, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2161-2169.
- [104] a) G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 804-813; b) L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1761-1762; c) P. Doppelt, L. Ricard, V. Weigel, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1039-1040; d) J. C. Lewis, J. Wu, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Organometallics* **2005**, *24*, 5737-5746; e) W. J. Marshall, G. Aullón, S. Alvarez, K. D. Dobbs, V. V. Grushin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 3340-3345; f) S. S. Oster, W. D. Jones, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2959-2965; g) A. I. Polosukhin, O. G. Bondarev, S. E. Lyubimov, A. A. Shiryaev, P. V. Petrovskii, K. A. Lysenko, K. N. Gavrilov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2001**, *27*, 591-597; h) R. C. Schnabel, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1513-1518; i) L. Walz, P. Scheer, *Acta Cryst. C* **1991**, *47*, 640-641; j) K. Wang, M. E. Goldman, T. J. Emge, A. S. Goldman, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 55-68.
- [105] Q.-J. Pan, X. Zhou, Y.-R. Guo, H.-G. Fu, H.-X. Zhang, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2844-2854.
- [106] a) A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, P. G. Watson, *Acta Cryst. C* **1993**, *49*, 1773-1775; b) E. Deydier, M.-J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, M. Simard, A. L. Beauchamp, J. C. Brewer, H. B. Gray, *Organometallics* **1996**, *15*, 1166-1175; c) P. Zhao, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2008**, *27*, 4749-4757; d) A. Eißler, P. Kläring, F. Emmerling, T. Braun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4775-4788; e) G. Meier, V. Steck, B. Braun, A. Eißler, R. Herrmann, M. Ahrens, R. Laubenstein, T. Braun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2793-2808; f) A. Penner, T. Schröder, T. Braun, B. Ziemer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 4464-4470.
- [107] a) W. D. Jones, E. T. Hessell, *Organometallics* **1990**, *9*, 718-727; b) M.-A. David, S. N. Paisner, D. S. Glueck, *Organometallics* **1995**, *14*, 17-19; c) L. Carlton, L. V. Mokoena, M. A. Fernandes, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8696-8703; d) T. S. Teets, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7192-7201; e) R. L. Halbach, T. S. Teets, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7335-7344; f) D. Moigno, B. Callejas-Gaspar, J. Gil-Rubio, C. D. Brandt, H. Werner, W. Kiefer, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *334*, 355-364.
- [108] a) V. Passarelli, F. Benetollo, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9958-9967; b) H. Baumgarth, G. Meier, T. Braun, B. Braun-Cula, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4565-4572.
- [109] K. Grootz, D. Kratzert, D. Himmel, A. Castro, Z. Yassine, T. Findeisen, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14399-14402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14203-14206.
- [110] R. Steudel, *Z. Anorg. Chem.* **1968**, *361*, 180-194.

- 
- [111] H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1109-1121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1077-1089.
- [112] I. T. Horvath, *Organometallics* **1986**, *5*, 2333-2340.
- [113] a) T. Ahrens, B. Schmiedecke, T. Braun, R. Herrmann, R. Laubenstein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 713-722; b) E. Lindner, B. Keppeler, H. A. Mayer, K. Gierling, R. Fawzi, M. Steimann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 175-183; c) R. Usón, L. A. Oro, M. A. Ciriano, D. Carmona, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 69-80.
- [114] a) M. C. Baird, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1966**, 267-268; b) D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 211-221; c) R. Wiedemann, J. Wolf, H. Werner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 29-31.
- [115] a) W. S. Weston, D. J. Cole-Hamilton, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 99-117; b) D. Moigno, W. Kiefer, B. Callejas-Gaspar, J. Gil-Rubio, H. Werner, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1389-1397.
- [116] M. J. Payne, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3167-3176.
- [117] D. Moigno, B. Callejas-Gaspar, J. Gil-Rubio, H. Werner, W. Kiefer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 181-190.
- [118] a) S. S. Basson, J. G. Leipoldt, A. Roodt, *Acta Cryst. C* **1990**, *46*, 142-144; b) L. Wang, T. Shima, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Chem. Commun.* **2006**, 4075-4077.
- [119] I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *Journal of Magnetic Resonance* **1982**, *46*, 525-528.
- [120] N. F. Ramsey, *Physical Review* **1950**, *78*, 699-703.
- [121] a) J. M. Ernsting, S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 721-736; b) L. Carlton, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 760-768; c) R. Benn, A. Ruffinska, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 851-871; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 861-881.
- [122] a) W. von Philipsborn, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 95-105; b) W. von Philipsborn, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 513-528.
- [123] C. J. Elsevier, B. Kowall, H. Kragten, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4836-4839.
- [124] a) F. Asaro, G. Costa, R. Dreos, G. Pellizer, W. von Philipsborn, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 193-200; b) R. Bonnaire, D. Davoust, N. Platzer, *Org. Magn. Reson.* **1984**, *22*, 80-85; c) F. R. Bregman, J. M. Ernsting, F. Müller, M. D. K. Boele, L. A. van der Veen, C. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 306-311; d) H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, R. J. Wood, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1976**, *85*, 864-871; e) V. Tedesco, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 373-376.
- [125] a) B. J. Frogley, A. F. Hill, L. J. Watson, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12706-12716; b) E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2015**.
- [126] a) J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 1-18; b) E. M. Hyde, J. D. Kennedy, B. L. Shaw, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1571; c) M. Kaupp, M. Bühl, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (Ed.: R. A. Scott), John Wiley & Sons, **2011**.
- [127] F. R. Hartley, *Chem. Soc. Rev.* **1973**, *2*, 163-179.
- [128] T. H. Brown, P. J. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2359-2362.
- [129] a) I. Kovacic, O. Gevert, H. Werner, M. Schmitt, R. Söllner, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *275-276*, 435-439; b) J. C. Kotz, in *Topics in Organic Electrochemistry* (Eds.: A. J. Fry, W. E. Britton), Springer US, Boston, MA, **1986**, pp. 81-176; c) J. Večerník, J. Mašek, A. A. Vlček, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 736-737; d) M. Rueping, P. Nikolaenko, Y. Lebedev, A. Adams, *Green Chemistry* **2017**, *19*, 2571-2575.
- [130] R. Bartsch, O. Stelzer, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *20*, 85-88.
- [131] a) S. O. Grim, R. A. Ference, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 277-282; b) O. Blum, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11456-11467; c) M. Ahijado, T. Braun, D. Noveski, N. Kocher, B. Neumann, D. Stalke, H.-G. Stammer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7107-7111; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6947-6951.
- [132] a) H. C. Clark, W. S. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 533-539; b) E. W. Randall, D. Shaw, *Mol. Phys.* **1965**, *10*, 41-48.
- [133] F. A. Cotton, J. L. Eglin, S. J. Kang, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2332-2335.
- [134] a) E. A. V. Ebsworth, J. H. Holloway, P. G. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 1443-1444; b) A. L. Balch, V. J. Catalano, M. A. Chatfield, J. K. Nagle, M. M. Olmstead, P. E. Reedy, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1252-1258; c) E. A. V. Ebsworth, J. H. Holloway, N. J. Pilkington, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 608-609; *Angew. Chem. Int. Ed.*
-



- 1984, 23, 630-631; d) D. A. Clement, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2553-2557.
- [135] E. A. V. Ebsworth, N. T. McManus, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2573-2575.
- [136] a) B. Procacci, Y. Jiao, M. E. Evans, W. D. Jones, R. N. Perutz, A. C. Whitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1258-1272; b) C. Xu, M. Talavera, S. Sander, T. Braun, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 16258-16267.
- [137] J. Fawcett, D. A. J. Harding, E. G. Hope, K. Singh, G. A. Solan, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10781-10789.
- [138] a) D. Huang, P. R. Koren, K. Folting, E. R. Davidson, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8916-8931; b) R. P. Hughes, D. S. Tucker, *Organometallics* **1993**, 12, 4736-4738; c) J. Vicente, J. Gil-Rubio, J. Guerrero-Leal, D. Bautista, *Organometallics* **2004**, 23, 4871-4881.
- [139] A. K. Burrell, G. R. Clark, J. G. Jeffrey, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 391-408.
- [140] a) A. J. Blake, R. W. Cockman, E. A. V. Ebsworth, *Acta Cryst. C* **1992**, 48, 1658-1660; b) A. J. Blake, R. W. Cockman, E. A. V. Ebsworth, S. G. D. Henderson, J. H. Holloway, N. J. Pilkington, D. W. H. Rankin, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements* **1987**, 30, 143-146; c) E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, N. T. McManus, N. J. Pilkington, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2561-2567; d) E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, N. T. McManus, D. W. H. Rankin, M. D. Walkinshaw, J. D. Whitelock, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 227-242.
- [141] a) G. G. Stanley, in *Comprehensive Organometallic Chemistry III* (Eds.: D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree), Elsevier, Oxford, **2007**, pp. 119-140; b) S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 353-406; c) A. Dedieu, A. Strich, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2940-2943.
- [142] A. J. Esswein, J. L. Dempsey, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2362-2364.
- [143] C. J. Bourgeois, S. A. Garratt, R. P. Hughes, R. B. Larichev, J. M. Smith, A. J. Ward, S. Willemsen, D. Zhang, A. G. DiPasquale, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2006**, 25, 3474-3480.
- [144] C. S. Chin, H. Cho, G. Won, M. Oh, K. M. Ok, *Organometallics* **1999**, 18, 4810-4816.
- [145] a) D. Turnbull, P. Chaudhary, D. Leenstra, P. Hazendonk, S. D. Wetmore, M. Gerken, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 17544-17554; b) M. Erhart, R. Mews, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 117-122; c) G. L. Smith, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7714-7728.
- [146] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Fahl, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1579-1586.
- [147] A. Meiswinkel, H. Werner, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2855-2862.
- [148] a) N. Robertson (1991). Synthesis and Reactions of Fluoroacyl Compounds of Iridium. Dissertation thesis, University of Edinburgh; b) S. A. Brewer, K. S. Coleman, J. Fawcett, J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russell, P. G. Watson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1073-1076.
- [149] a) W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1375-1384; b) K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2774-2782; c) W. Gombler, *Spectrochim. Acta, Part A* **1981**, 37, 57-61; d) A. Haas, J. Mikolajczak, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 829-831; e) A. N. Kovregin, A. Y. Sizov, A. F. Ermolov, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 1198-1200; f) A. Y. Sizov, A. N. Kovregin, R. N. Serdyuk, M. V. Vorob'ev, V. A. Porosyatnikov, A. A. Tsvetkov, D. O. Korneev, A. F. Ermolov, *Russ. Chem. Bull.* **2006**, 55, 1200-1208.
- [150] a) S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *Band 4: <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1994**; b) C. I. Merrill, S. M. Williamson, G. H. Cady, D. F. Eggers, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 215-219.
- [151] C. R. Pitts, D. Bornemann, P. Liebing, N. Santschi, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 1950-1954.
- [152] J. Marshall William, G. Aullón, S. Alvarez, D. Dobbs Kerwin, V. Grushin Vladimir, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 3340-3345.
- [153] a) J. Browning, K. R. Dixon, N. J. Meanwell, F. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, 117-126; b) T. S. Teets, T. R. Cook, B. D. McCarthy, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8114-8117.
- [154] a) M. Cowie, S. K. Dwight, A. R. Sanger, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 31, L407-L409; b) M. Cowie, S. Dwight, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 209-216; c) M. A. Bennett, R. N. Johnson, T. W. Turney, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2938-2941.

- [155] a) C. Bolli, J. Gellhaar, C. Jenne, M. Keßler, H. Scherer, H. Seeger, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4326-4334; b) D. Schomburg, R. Krebs, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1378-1381.
- [156] K. D. Zimmer, R. Shoemaker, R. R. Ruminski, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1478-1484.
- [157] a) K. Nikitin, R. O'Gara, *Chem. Eur. J.* **2018**, 25, 4551-4589; b) V. Carta, S. H. M. Mehr, M. J. MacLachlan, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 3243-3253.
- [158] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215-221.
- [159] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [160] A. R. Cutler, A. B. Todaro, *Organometallics* **1988**, 7, 1782-1787.
- [161] a) T. Klapötke, *Polyhedron* **1989**, 8, 311-315; b) M. F. A. Dove, J. C. P. Sanders, E. L. Jones, M. J. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1578-1581.
- [162] a) G. Yoneda, S.-M. Lin, L.-P. Wang, D. M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5768-5771; b) M. A. Salomon, T. Braun, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2008**, 5197-5206; c) P. Kläring, S. Pahl, T. Braun, A. Penner, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6785-6791; d) M.-A. Guillevis, C. Rocaboy, A. M. Arif, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1998**, 17, 707-717; e) G. Franciò, R. Scopelliti, C. G. Arena, G. Bruno, D. Drommi, F. Faraone, *Organometallics* **1998**, 17, 338-347; f) E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1960-1964; g) C. Eaborn, N. Farrell, J. L. Murphy, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 58-67; h) J. A. Cabeza, C. Landázuri, L. A. Oro, D. Belletti, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1093-1100; i) R. D. Bedford, P. J. Dyson, A. F. Hill, A. G. Hulkes, C. J. Yates, *Organometallics* **1998**, 17, 4117-4120.
- [163] A. Jesih, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 103, 25-29.
- [164] a) C. Röhr, S. Loss, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 75-80; b) R. Mews, *Z. Naturforsch. B* **1973**, 28, 99-100; c) T. M. Klapötke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 553-558; d) F. Jost, Y. Yacoby, D. Heitmann, S. Roth, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 5444-5451.
- [165] a) J. Browning, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, M. G. Norton, A. J. M. Rattray, B. F. Taylor, J. Mink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2061-2067; b) G. Yoneda, D. M. Blake, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 67-71; c) M. A. Bennett, R. J. H. Clark, D. L. Milner, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1647-1652.
- [166] a) W. Gombler, J. Schaebs, H. Willner, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2697-2698; b) F. Seel, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 16 (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, New York, **1974**, pp. 297-333; c) F. Seel, R. Budenz, W. Gombler, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1701-1708.
- [167] R. L. Kirchmeier, G. H. Sprenger, J. M. Shreeve, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1975**, 11, 699-703.
- [168] C. M. Wyss, B. K. Tate, J. Bacsá, M. Wieliczko, J. P. Sadighi, *Polyhedron* **2014**, 84, 87-95.
- [169] V. V. Grushin, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3068-3069.
- [170] a) C. Becker, I. Kieltsch, D. Broggini, A. Mezzetti, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8417-8429; b) Y. Ganushevich, V. Miluykov, D. Yakhvarov, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 376, 118-122; c) K. S. Coleman, J. H. Holloway, E. G. Hope, J. Langer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4555-4560.
- [171] F. A. Cotton, J. L. Eglin, S. J. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4015-4016.
- [172] A. Maity, R. J. Stanek, B. L. Anderson, M. Zeller, A. D. Hunter, C. E. Moore, A. L. Rheingold, T. G. Gray, *Organometallics* **2015**, 34, 109-120.
- [173] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, **2010**.
- [174] a) J. Xiao, B. D. Santarsiero, B. A. Vaartstra, M. Cowie, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3212-3220; b) J. Xiao, M. Cowie, *Organometallics* **1993**, 12, 463-472; c) H. H. Wang, A. L. Casalnuovo, B. J. Johnson, A. M. Mueting, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 325-331; d) J. T. Mague, *Polyhedron* **1990**, 9, 2635-2640; e) A. Crispini, G. De Munno, M. Ghedini, F. Neve, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4700-4703.
- [175] a) A. Hinz, R. Labbow, F. Reiß, A. Schulz, K. Sievert, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2015**, 26, 1641-1650; b) G. L. Smith, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1369-1378; c) J. P. Johnson, J. Passmore, P. S. White, A. J. Bannister, A. G. Kendrick, *Acta Cryst. C* **1987**, 43, 1651-1653.
- [176] M. D. Fryzuk, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 245-256.
- [177] F. H. Allen, K. M. Gabuji, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1971**, 7, 833-835.
- [178] G. Baccolini, C. Boga, M. Mazzacurati, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4774-4777.

- [179] a) I. G. Shenderovich, S. N. Smirnov, G. S. Denisov, V. A. Gindin, N. S. Golubev, A. Dunger, R. Reibke, S. Kirpekar, O. L. Malkina, H.-H. Limbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 422-428; b) A. Haas, M. Rieland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *571*, 82-90; c) M. Hudlicky, *J. Fluorine Chem.* **1985**, *28*, 461-472; d) M. Gerken, J. A. Boatz, A. Kornath, R. Haiges, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *116*, 49-58; e) O. Dunkelberg, A. Haas, M. F. Klapdor, D. Mootz, W. Poll, E. H. Appelman, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1871-1875.
- [180] a) N. A. Jasim, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8685-8693; b) N. A. Jasim, R. N. Perutz, S. P. Foxon, P. H. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1676-1685.
- [181] D. C. Roe, W. J. Marshall, F. Davidson, P. D. Soper, V. V. Grushin, *Organometallics* **2000**, *19*, 4575-4582.
- [182] C. Laurence, J.-F. Gal, in *Lewis Basicity and Affinity Scales* (Eds.: C. Laurence, J.-F. Gal), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2009**, pp. 1-69.
- [183] a) F. Nahra, M. Brill, A. Gómez-Herrera, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 65-80; b) Y. Matsui, K. Ezumi, K. Iwatani, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4774-4778.
- [184] a) D. G. Tuck, in *Prog. Inorg. Chem.*, Vol. 9, **1968**, p. 161; b) B. S. Ault, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 103-109.
- [185] a) F. J. Weigert, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3476-3483; b) T. Tanuma, K. Ohnishi, H. Okamoto, S. Morikawa, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *76*, 45-48; c) I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 941-943.
- [186] F. Seel, R. Budenz, W. Gombler, in *Z. Naturforsch. B*, Vol. 25, **1970**, p. 885.
- [187] L. A. Motnyak, A. I. Burmakov, B. V. Kunshenko, T. A. Neizvestnaya, L. A. Alekseeva, L. M. Yagupol'skii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1984**, *21*, 1063-1074; *Zh. Org. Khim.* **1984**, *20*, 1169-1181.
- [188] a) Y. B. R. D. Rajesh, *J. Heterocycl. Chem.* **2018**, *55*, 486-491; b) L. Lunazzi, D. Casarini, M. A. Cremonini, J. E. Anderson, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 7465-7470; c) R. Labes, C. Mateos, C. Battilocchio, Y. Chen, P. Dingwall, G. R. Cumming, J. A. Rincón, M. J. Nieves-Remacha, S. V. Ley, *Green Chemistry* **2019**, *21*, 59-63.
- [189] a) C. Zhao, G.-F. Zha, W.-Y. Fang, N. S. Alharbi, H.-L. Qin, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 4648-4656; b) D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6113-6130; c) G. Grötsch, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, c42-c48; d) R. Gereke, H.-J. Plinta, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1333-1343.
- [190] a) A. Kolomeitsev, V. Movchun, E. Rusanov, G. Bissky, E. Lork, G.-V. Röschenhaler, P. Kirsch, *Chem. Commun.* **1999**, 1017-1018; b) W. B. Farnham, B. E. Smart, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4565-4567; c) W. B. Farnham, D. A. Dixon, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, J. F. Whitney, G. A. Jones, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 476-483; d) W. B. Farnham, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8453-8461.
- [191] a) P. Rögner, K.-J. Range, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 688-690; b) D. Mootz, K. Bartmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *592*, 171-178; c) M. Luo, C. Lin, D. Lin, N. Ye, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 16112-16115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15978-15981; d) D. C. Adams, T. Birchall, R. Faggiani, R. J. Gillespie, J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 2122-2126.
- [192] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [193] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [194] a) A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron* **2015**, *90*, 47-57; b) D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki, *Polyhedron* **2018**, *146*, 35-41.
- [195] Gaussian 09, Revision A.03, G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2016**.

- [196] Gaussian 09, Revision D.01, G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2013**.
- [197] a) D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*; b) K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124101.
- [198] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456-1465.
- [199] A. v. d. Ent, A. L. Onderdelinden, R. A. Schunn, in *Inorg. Synth.* (Eds.: A. Wold, J. K. Ruff), **1973**, pp. 92-95.
- [200] R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray, in *Inorg. Synth.*, Vol. 15 (Ed.: G. W. Parshall), **1974**, pp. 14-18.
- [201] a) M. J. Burk, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 931-932; b) H. Werner, A. Höhn, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1505-1509.
- [202] J. R. Bleeke, E. S. Wise, M. Shokeen, N. P. Rath, *Organometallics* **2005**, *24*, 805-808.
- [203] A. F. Williams, S. Bhaduri, A. G. Maddock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1958-1962.
- [204] M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6656-6659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6538-6541.
-

### **8.8 Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig erarbeitet und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 42/2018 am 11.07.2018, angegebenen Hilfsmittel und Quellen verfasst habe.

Berlin, den 04.04.2021

Nils Pfister